



Departamento de Química Física
Facultad de Química

Grado en Química

Curso 2020-2021

**Estudio de los canales de
fotodisociación del
metildioxofosforano e isómeros
utilizando software automático**

Andrés Papín Jaraba

Santiago de Compostela

Julio 2021

ÍNDICE:

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 REACCIONES UNIMOLECULARES.....	3
2.2 TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	3
2.3 SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL.....	6
2.4 MÉTODOS COMPUTACIONALES.....	8
2.4.1 MÉTODOS AB INITIO.....	8
2.4.2 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS.....	9
2.4.3 MÉTODOS DFT	10
2.5 MÉTODOS AUTOMÁTICOS	11
2.6 CINÉTICA DE MONTE CARLO	12
2.7 TEORÍA DE GRAFOS	13
3. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO.....	15
3.1 OBJETIVO.....	15
3.2 METODOLOGÍA.....	17
4. RESULTADOS	19
4.1 CÁLCULOS SERVIDOR WEB.....	19
4.1.1 MÍNIMOS Y TS	19
4.1.2 PERFIL ENERGÉTICO	21
4.1.3 ANÁLISIS CINÉTICO.....	22
4.1.4 ANÁLISIS DE GRAFOS.....	23
4.2 CÁLCULOS BAJO NIVEL	24
4.2.1 MÍNIMOS Y TS	24
4.2.2 PERFIL ENERGÉTICO	26
4.2.3 ANÁLISIS CINÉTICO.....	27
4.2.4 ANÁLISIS DE GRAFOS	28
4.3 CÁLCULOS ALTO NIVEL	30
4.3.1 MÍNIMOS Y TS	30
4.3.2 PERFIL ENERGÉTICO	34
4.3.3 ANÁLISIS CINÉTICO.....	35
4.3.4 ANÁLISIS DE GRAFOS	37

4.3.5	ANÁLISIS ENERGÉTICO	38
5.	DISCUSIÓN	39
6.	CONCLUSIONES	42
7.	BIBLIOGRAFÍA	44
8.	ANEXOS	46

ÍNDICE DE ABREVIATURAS:

BBBF: Bond Breaking / Bond Formation

EF: Eigenvector Following

HL: High Level

KMC: Kinetic Monte Carlo

LL: Low Level

PES: Potential Energy Surface

RP: Reaction Path

TET: Teoría del Estado de Transición

TS: Transition State

1. RESUMEN

RESUMEN

En este trabajo se ha utilizado el software automático AutoMeKin para el estudio teórico de la red de reacción de la fotodescomposición del metildioxofosforano y sus isómeros. Dichas moléculas son especies intermedias en la descomposición de compuestos organofosforados, existiendo muy poca bibliografía entorno a ellos. El software utilizado localiza los mínimos de energía (intermedios) y los estados de transición (TS) implicados en la red de reacción, partiendo de una geometría inicial.

Se han analizado los resultados obtenidos en el servidor web a bajo nivel (LL) y los obtenidos en un sistema operativo Linux a bajo nivel (LL) y alto nivel (HL). En el HL, se han reoptimizado las energías obtenidas a bajo nivel para una mayor exactitud en los resultados. Asimismo, se han discutido las diferencias obtenidas con cada método y comparado nuestros resultados con un estudio muy reciente, lo que ha servido para complementar y ampliar dicho trabajo.

A mayores, se ha realizado un estudio cinético utilizando un método de Monte Carlo (KMC) para determinar la composición final de los productos. Por último, se han analizado los grafos obtenidos a la salida del programa para conseguir una información más profunda y detallada acerca de la red de reacción.

RESUMO

Neste traballo utilizouse o software automático AutoMeKin para o estudo teórico da rede de reacción da fotodescomposición do metildioxofosforano e os seus isómeros. Ditas moléculas son especies intermedias na descomposición dos compostos organofosforados, existindo moi pouca bibliografía arredor deles. O software utilizado localiza os mínimos de enerxía (intermedios) e os estados de transición (TS) implicados na rede de reacción, partindo dunha xeometría inicial definida por nós.

Analizáronse os resultados obtidos no servidor web a baixo nivel (LL) e os obtidos nun sistema operativo Linux a baixo nivel (LL) e alto nivel (HL). No HL, reoptimizáronse as enerxías obtidas a baixo nivel para unha maior exactitude nos resultados. Así mesmo, discutíronse as diferenzas obtidas con cada método e comparando os nosos resultados cun estudo moi recente, o que serviu para complementar e ampliar dito traballo.

A maiores, realizouse un estudo cinético utilizando un método de Monte Carlo (KMC) para determinar a composición final dos produtos. Por último, analizáronse os grafos obtidos á saída do programa para conseguir unha información máis profunda e detallada sobre a rede de reacción.

ABSTRACT

In this paper the automatic software AutoMeKin has been used for the theoretical study of the reaction network of the photodecomposition of methyldioxophosphorane and its isomers. These molecules are intermediate species in the decomposition of organophosphorus compounds, and there is a lack of literature about them. The software employed locates the energy minima (intermediates) and the transition states (TS) involved in the reaction network, starting from an initial geometry.

The results obtained in the web server at low level (LL) and those obtained in a Linux operating system at low level (LL) and high level (HL) have been analyzed. In the HL, the energies obtained at low level have been reoptimized for a greater accuracy in the results. Likewise, the differences obtained with each method have been discussed and our results have been compared with a very recent study, which has served to complement and extend this work.

In addition, a kinetic study has been carried out using a Monte Carlo (KMC) method to determine the final rate of the products. Finally, the graphs obtained at the end of the programme have been analysed and the information they provide has been studied to obtain more in-depth and detailed information about the reaction network.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 REACCIONES UNIMOLECULARES.

El software AutoMeKin opera por el momento solo con reacciones unimoleculares. Estas reacciones se definen como todas aquellas que involucran a una única molécula de reactivo, en donde los átomos de dicha molécula se reordenan para generar una o más moléculas nuevas sin la intermediación de otras moléculas externas. Algunos de los ejemplos más comunes de reacciones unimoleculares son las reacciones de isomerización, de descomposición o de disociación.^[1]

Para que la reacción unimolecular tenga lugar, las moléculas deben adquirir la energía interna necesaria. Las moléculas con una energía superior a la energía de activación se denominan moléculas activadas y son estas moléculas las que evolucionan para formar los distintos productos. AutoMeKin permite utilizar dos perfiles cinéticos distintos:^[2]

- Perfil térmico: las moléculas reactivas siguen una distribución tipo Maxwell-Boltzmann, donde la población de los distintos niveles energéticos depende de la temperatura y sólo una pequeña fracción de las moléculas totales se encuentra activada.
- Perfil energético: Se utiliza una fuente de radiación externa (usualmente un láser) con una energía E_0 y todas las moléculas se sitúan en ese nivel energético. Todos los datos recogidos en este trabajo son tomados a energía constante.

Aunque a primera vista las reacciones unimoleculares puedan parecer reacciones sencillas de estudiar y de detectar, ha habido un gran debate y una gran complejidad en el estudio de dichas reacciones que incluso dura hasta día de hoy, pues con el paso del tiempo se ha descubierto que muchas reacciones que inicialmente se creían unimoleculares realmente transcurren en varias etapas y presentan intermedios reactivos que se han logrado aislar.

2.2 TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN

La teoría del Estado de Transición, también conocida como teoría del complejo activado, es una teoría que estudia las constantes de velocidad de las reacciones químicas desde un punto de vista puramente clásico. Esta teoría asume la existencia de un equilibrio especial (cuasi-equilibrio) entre los reactivos y los complejos activados suponiendo una superficie de energía potencial (PES) adiabática.

Esta tiene su origen en la ecuación empírica propuesta por Van T Hoff en 1884^[3] y ampliada por Arrhenius en 1889.^[4] Esta ecuación indica la dependencia de la constante de velocidad en función de la temperatura y la energía de activación de la reacción

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{k_B T}}$$

Ecuación 1.1: Ecuación de Arrhenius expresada en su forma logarítmica

Dónde k es la constante de velocidad de reacción, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, E_A la energía de activación y A un factor preexponencial.

En el modelo de Arrhenius tanto el parámetro preexponencial como la energía de activación presentan un carácter empírico. Durante casi 40 años fue la mejor aproximación conocida para el estudio de las reacciones químicas, aunque al ser una ecuación de carácter experimental el factor preexponencial A carecía de significado físico, siendo este su mayor fallo en aquel momento.

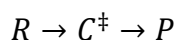
Es en 1935 cuándo Eyring^[5] y, de manera independiente, Evans y Polanyi^[6] utilizan los avances en la termodinámica estadística y en la teoría de colisiones para dotar al factor preexponencial de significado físico, quedando la ecuación:

$$k(T) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^{TS}}{Q^R} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

Ecuación 1.2: Ecuación de Eyring.

Donde Q^{TS} y Q^R son las funciones de partición para el estado de transición y del reactivo respectivamente, σ la degeneración del camino de reacción, K_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T representa la temperatura y E_0 representa la energía de activación.

En la teoría propuesta por Eyring y col un reactivo R es transformado en un producto P a través de un intermedio de reacción no aislable (complejo activado) C , tal y como se expresa en la ecuación 1.3.



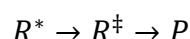
Ecuación 1.3: Esquema de reacción mediante un complejo activado según el modelo de Eyring.

Las principales aproximaciones de la TET son:

- La distribución de energías en una molécula cumple la Ley de Distribución de Maxwell-Boltzmann.
- Los complejos activados (moléculas cerca del estado de transición) evolucionan únicamente hacia la formación de productos, sin regresar a los reactivos.
- El movimiento de la coordenada de reacción es separable del resto de movimientos de la molécula.
- El tratamiento de las barreras energéticas es puramente clásico, ignorando cualquier efecto cuántico como por ejemplo el efecto túnel, ello implica que sólo las moléculas con una energía igual o superior a la energía de activación pueden reaccionar. Hoy en día existen correcciones a la TET que incluyen el efecto túnel de forma muy precisa.

Tanto la teoría de Arrhenius como la de Eyring realizan el cálculo de las constantes cinéticas en función de la temperatura suponiendo un perfil energético tipo Maxwell-Boltzmann, por lo que a dichas constantes se les denomina constantes canónicas o constantes térmicas.

Sin embargo, tomar solamente la energía total de una molécula no es la descripción más adecuada para una reacción puesto que no toda la energía está siempre disponible para que la reacción química tenga lugar. La energía debe estar localizada en el modo vibracional o rotacional adecuado, por ejemplo, el de la coordenada de reacción. Es aquí donde entra en juego la teoría RRKM, desarrollada por Rice, Ramsperger y Kassel entre 1927 y 1928^[7] y ampliada por Marcus en 1952.^[8] Dicha teoría es una ampliación realizada por Marcus a la teoría RRK. Se parte de una reacción tal que:



Ecuación 1.4: Esquema de reacción mediante un complejo activado según la teoría RRKM.

Donde R^* es un estado excitado de la molécula, R^\ddagger es la configuración crítica con la energía mínima necesaria para la reacción y P es el producto formado. La ecuación que se deriva para el cálculo de la constante cinética es el siguiente:

$$k(E, J) = \frac{1}{h Q_R Q_V} \int_{E_0}^{\infty} dE \sum_{J=0}^{\infty} \frac{(2J+1) G^\ddagger(E, J) e^{\frac{-E}{k_B T}}}{1 + \frac{k(E, J)}{\omega}}$$

Ecuación 1.5: Cálculo de la constante cinética mediante el modelo RRKM.

dónde $k(E, J)$ es la constante microcanónica, dE es el diferencial de energía, G^\ddagger es la suma de los estados activos de reacción en el estado de transición, J es el número cuántico del momento angular, ω es la frecuencia de colisión con las moléculas vecinas, Q_R y Q_V son las funciones de partición vibracional y rotacional externas

respectivamente, T es la temperatura, h la constante de Planck y k_B la constante de Boltzmann. Dicha integral no presenta una solución analítica por lo que debe ser evaluada utilizando métodos numéricos.

2.3 SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL

Una superficie de energía potencial es la representación gráfica de la energía nuclear de una molécula en función de una serie de parámetros de conveniencia, normalmente de tipo geométrico tales como ángulos o distancias de enlace, mostrando así la variación de la energía en función de dichas variables.^[9]

Es uno de los pilares centrales de la química computacional, en especial dentro de la cinética, puesto que el estudio de su topología nos permite analizar cuáles son las geometrías más estables, cuáles son los caminos energéticos que conectan dichas geometrías, la barrera energética que los separa y los diversos estados de transición implicados.

El ejemplo más sencillo de una PES es el perfil energético de una reacción que transcurre a lo largo de un único eje de coordenadas. Tomaremos el ejemplo de una reacción SN2.

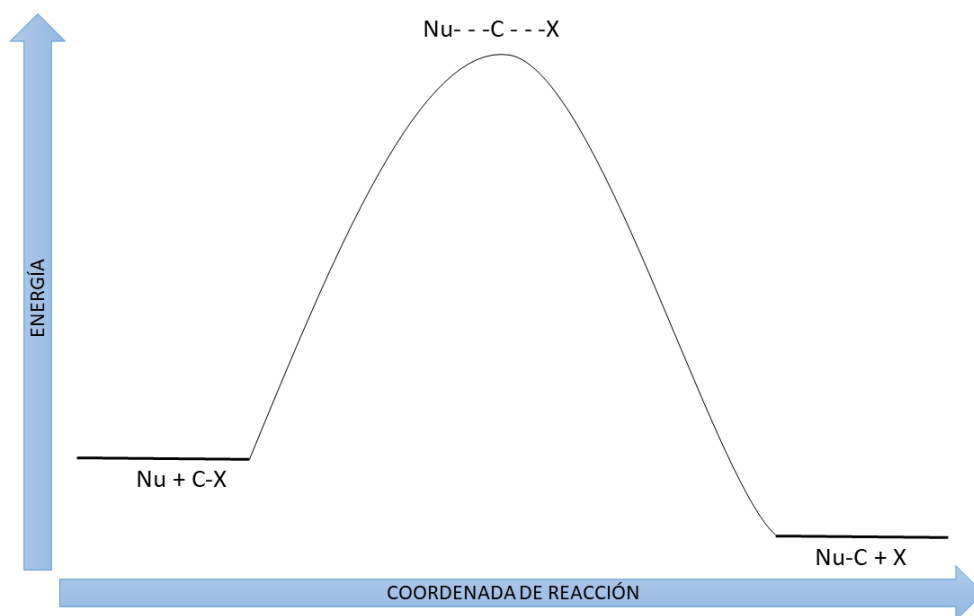


Figura 1.1: perfil energético de una reacción SN2.

En la figura 1.1 se observa el perfil energético típico de una reacción SN2 en donde el eje x representa la coordenada de reacción y el eje y la variación de energía del proceso y el máximo corresponde al TS de la reacción. Se trata de una reacción concertada puesto que ocurre en una única etapa.

Los productos y reactivos representan los mínimos de la PES y el máximo de la curva representa el estado de transición de la reacción. Nótese que al ser un máximo la segunda derivada en dicho punto presenta signo negativo; debido a que las frecuencias de vibración se calculan a partir de la segunda derivada de la energía respecto a la posición los estados de transición van a presentar una frecuencia imaginaria, usualmente denotada con un signo menos.

Debido a que pocas reacciones transcurren a lo largo de una única coordenada de reacción es necesario realizar un estudio para sistemas con dos o más variables. Para funciones de dos variables se pueden utilizar superficies con dos ejes de coordenadas, colocando en el X y el eje Y las coordenadas geométricas de conveniencia y en el eje Z la energía del sistema, generando así una superficie tridimensional.

En la figura 1.2 se observa una superficie de energía potencial de dos coordenadas generada utilizando el software Matlab utilizando la función $z = 5\sin(x) - 5\cos(y)$. Nótese que cuánto más rojo es el color más alto es el valor de la energía.

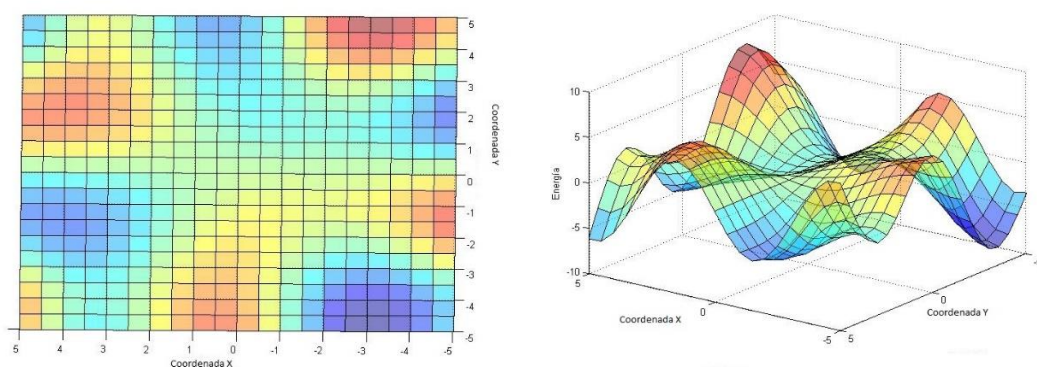


Figura 1.2: Representación bidimensional y tridimensional de una PES.

En estas superficies lo más cómodo es utilizar la matriz Hessiana puesto que codifica toda la información de interés. Esta se define como la matriz de una función multivariable de tamaño $n \times n$ de todas las segundas derivadas parciales respecto a cada coordenada, tal que:

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\delta^2 f}{\delta x_1^2} & \dots & \frac{\delta^2 f}{\delta x_1 \delta x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\delta^2 f}{\delta x_n \delta x_1} & \dots & \frac{\delta^2 f}{\delta x_n \delta x_n} \end{bmatrix}$$

Ecuación 1.6: Esquema general de la matriz Hessiana de una función cualquiera.

La utilidad de la matriz Hessiana es debida a que esta permite codificar de una forma sencilla toda la información sobre los puntos de una superficie. Realizando un análisis de los signos de dicha matriz podemos encontrar los siguientes tipos de puntos y sus correspondientes interpretaciones físicas:

- Mínimos o geometrías en equilibrio: En estos puntos la PES tiene todos los valores propios de su Hessiana positivos. Representan las geometrías de equilibrio del sistema de átomos a estudiar. Pueden ser:
 - Globales: la geometría con potencial más bajo de toda la PES
 - Locales: geometría con potencial más bajo en una zona determinada, normalmente referidos a una única coordenada o región.
 - Intermedio reactivo: Mínimo local poco estable.
- Máximos: Todos los valores de la Hessiana son negativos. Para el estudio que nosotros vamos a realizar estos puntos son irrelevantes.
- Punto de silla: Uno o más valores de la matriz Hessiana son negativos. Existen puntos silla de primer orden, donde solo uno de los valores es negativo, de segundo orden, donde dos coordenadas son negativas y así sucesivamente. Los puntos silla que nos interesan a nosotros son los de primer orden, puesto que estos representan estados de transición entre dos geometrías estables distintas.

2.4 MÉTODOS COMPUTACIONALES

2.4.1 MÉTODOS AB INITIO

Los métodos ab initio son un amplio conjunto de métodos computacionales basados en los principios de la mecánica cuántica utilizados para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.^[10]

Puesto que solamente los átomos con un único electrón presentan solución exacta (átomos hidrogenoides) es necesario plantear métodos que nos ayuden a obtener buenas aproximaciones a los resultados. La exactitud de los métodos ab initio depende tanto del método empleado como también de la base utilizada, puesto que cuanto mayor sea el tamaño de la base empleada más exacto será el resultado obtenido.

El método Hartree-Fock^[11] (también conocido como método del campo autoconsistente) es uno de los más utilizados dentro de la química computacional. Este realiza un proceso iterativo para calcular la mejor solución posible a partir del uso de un único determinante de Slater. Presenta buenos resultados a la hora de calcular geometrías de equilibrio.

Las aproximaciones más importantes que realiza Hartree-Fock son:

- La aproximación Born-Oppenheimer es inherente al método. Dicha aproximación tiene en cuenta que en un átomo los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos por lo que el movimiento de estos dos es separable, obteniendo así que el hamiltoniano total de un sistema polielectrónico se puede separar en un hamiltoniano electrónico y otro nuclear.
- Generalmente los efectos relativistas son despreciados
- La solución por el método variacional es una combinación lineal de funciones base, que generalmente se toman ortogonales entre sí.
- Cada autofunción es descrita por un único determinante de Slater

Los métodos post Hartree-Fock no siempre cumplen este último punto. El desarrollo de estos métodos tiene como finalidad mejorar aquellos aspectos donde el método Hartree-Fock falla, tales como el cálculo de la correlación electrónica y en procesos en los que existen reacciones químicas con rotura y formación de enlaces.^[12]

Algunos de los métodos post Hartree-Fock más utilizados son CI, MCSCF, MBPT o CC. Este último, el método CC (*Coupled Cluster*) será utilizado en los cálculos a alto nivel de nuestra molécula.

2.4.2 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS

La principal diferencia entre los métodos semiempíricos y los métodos ab initio es que los primeros utilizan una serie de aproximaciones adicionales al método Hartree-Fock, añadiendo una serie de parámetros ajustables durante la resolución de la ecuación de Schrödinger, los cuales permiten analizar sistemas relativamente grandes con un coste computacional asumible. El primer método semiempírico utilizado en la química cuántica data de 1930 y fue realizado por el físico químico alemán Erich Hückel para el estudio de hidrocarburos planos con enlaces π ^[13]

En conclusión, los métodos semiempíricos son bastante rápidos, aplicables a sistemas muy grande y da resultados muy buenos cuando los parámetros escogidos tienen similitud con los del sistema a estudiar, pero si dichos parámetros varían en exceso respecto a los de nuestro sistema el método se vuelve errático, obteniendo valores poco representativos.

Dentro de la familia de los métodos semiempíricos existe una gran diversidad, presentando todos ellos una serie de aproximaciones comunes^[14]:

- Solo se resuelven las funciones de onda de los electrones de valencia, que son los que intervienen en las reacciones químicas y en la formación/ruptura de enlaces.
- Los electrones internos de cada átomo son tratados de forma conjunta con el núcleo, formando un único cuerpo, denominado *core*.
- Cada electrón de valencia es definido por un determinante de Slater que toma una base mínima

El software AutoMeKin posee una amplia variedad de métodos semiempíricos para el cálculo de mínimos energéticos y de estados de transición, destacando entre ellos algunos como CNDO, INDO, MINDO; AM1, PM3 o PM7, siendo este último el utilizado en los cálculos a bajo nivel del servidor web.^[15]

2.4.3 MÉTODOS DFT

La Teoría del Funcional de Densidad (DFT por sus siglas en inglés) nace debido a la complejidad de los métodos ab-initio tradicionales. La problemática de estos se puede resumir en:

- Los métodos ab-initio operan con funciones de onda, las cuales no tienen una interpretación física, son fundamentalmente una herramienta estadística
- El número de funciones de onda empleadas para los cálculos crece cuanto mayor sea el número de electrones de la molécula. Esto supone un gran problema para moléculas relativamente grandes puesto que a mayor número de funciones de onda más lento convergerá nuestro método hasta obtener el resultado final.

La metodología DFT nace en los años 60, de la mano de Walter Kohn y Pierre Hohenberg, quienes en 1965 desarrollan los teoremas de Hohenberg-Kohn. Estos dos teoremas son una variante de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo que opera con funcionales de densidad en lugar de con funciones de onda.^[24]

Puesto que ahora operamos con funcionales de densidad en lugar de funciones de onda solucionamos los dos grandes problemas de los métodos ab-initio ya que ahora operamos con una magnitud física observable y conseguimos reducir el número de variables a solo 3: el eje x, el eje y y el eje z.

Los métodos DFT nos proporcionan muy buenos resultados a la hora de calcular geometrías en equilibrio y frecuencias de vibración, pero en lo que respecta al cálculo de energías suelen dar resultados bastante pobres. Por esto mismo solo los emplearemos en este trabajo para el cálculo de geometrías en equilibrio.

En un principio estos métodos fueron empleados principalmente en física del estado sólido y física de materiales, pero desde la década de 1990 ha habido un enorme crecimiento en la aplicación de estos métodos al ámbito de la química computacional, siendo hoy en día una de las mayores áreas de desarrollo en esta disciplina.

Otra ventaja adicional de estos métodos es que presentan una convergencia mucho más rápida, puesto que la convergencia de los métodos DFT es proporcional a un factor n^3 y en los métodos ab initio la convergencia depende de un factor n^4 - n^6 , en donde n es el número total de electrones de nuestro sistema.

Algunos de los más empleados en la actualidad son MPW1K, HFS, P86, BLYP y B3LYP, considerado este último como el método DFT estándar por excelencia y siendo el que emplearemos nosotros en los cálculos LL del software Linux.

2.5 MÉTODOS AUTOMÁTICOS

Un método automático se define como toda técnica implementada que sustituye total o parcialmente la acción del operador a la hora de realizar una tarea concreta, en este caso la detección de mínimos energéticos y de estados de transición. Puesto que la búsqueda manual de estados de transición es una tarea que requiere una ingente cantidad de trabajo se antoja necesario el uso de dichas herramientas para facilitar dicha labor.

El software AutoMeKin^{[2][16][17]} combina métodos de dinámica molecular (CDS) de carácter fisicoquímico utilizando para ello los programas MOPAC2016 y Gaussian^[18]. Estos emplean dos niveles de teoría: un nivel bajo (LL), que utiliza fundamentalmente métodos semiempíricos y también incorpora un método a alto nivel (HL), que toma las geometrías obtenidas con el método a bajo nivel y recalcula los niveles energéticos utilizando métodos ab initio.

El software también hace uso de un algoritmo BBFS el cual selecciona las estructuras donde, al menos, un enlace se forma o se rompe a lo largo de la trayectoria de reacción y una vez se han escogido las geometrías que cumplen con la condición impuesta el algoritmo procede a optimizar geométricamente las estructuras dadas salvo los átomos involucrados en la rotura/formación, los cuales quedan congelados y son posteriormente optimizados utilizando el algoritmo EF, empleado para estados de transición. En el apartado 3 de este trabajo se tratará con mayor profundidad el algoritmo del que hace uso el software AutoMeKin para realizar los cálculos.

2.6 MONTE CARLO CINÉTICO

El término Monte Carlo Cinético (KMC por sus siglas en inglés) hace referencia a una variante de una amplia gama de modelos matemáticos llamados Métodos de Monte Carlo, los cuales son métodos computacionales de carácter estocástico que hacen uso de la generación de números aleatorios para la resolución de diversos problemas.

En este caso particular el software AutoMeKin hace uso de la KMC^[19] para el cálculo de las poblaciones finales de una reacción química conociendo las constantes cinéticas, pudiendo seleccionar un perfil energético tipo Maxwell-Boltzmann o una radiación monocromada que sitúe a todas las moléculas en el mismo nivel energético.

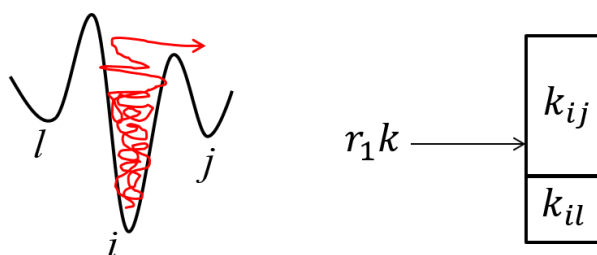


Figura 1.3: Cálculo de las poblaciones finales de una reacción según el método KMC.

En la figura 1.3 se observa el perfil energético de una reacción que parte desde el mínimo *i* hacia los mínimos *j* y *l*. Sabiendo que $k_{ij} > k_{il}$ debido a que la barrera de la transición es más baja, el software AutoMeKin simulará una serie de moléculas (el programa utiliza por defecto 1000 moléculas por cada *run*) con una energía generada de forma aleatoria, obteniendo al final una estimación total de las poblaciones finales de la reacción.

Debido a que todas las reacciones con las que se trabaja son unimoleculares podemos seguir el avance de la reacción de tal forma que:

$$t = -\frac{1}{k} \ln(r_1)$$

Ecuación 1.7: Cálculo del tiempo de reacción según el método KMC.

Dónde *t* es el tiempo de reacción, *k* la constante cinética y r_1 un número generado aleatoriamente entre 0 y 1.

2.7 TEORÍA DE GRAFOS

La Teoría de Grafos es una rama de la matemática discreta encargada del estudio de los elementos constituyentes de un sistema o conjunto, mediante el uso de representaciones gráficas de dicho sistema. Tiene su origen histórico en el famoso problema de los 7 puentes de Königsberg, resuelto satisfactoriamente por Leonard Euler en el S.XVIII empleando un esquema gráfico.

Consiste en la representación gráfica de diversos puntos denominados nodos, en nuestro caso dichos nodos son los distintos mínimos de la PES, conectados entre sí mediante diversas líneas conocidas como aristas.

El software AutoMeKin incorpora en su salida dos grafos distintos presentes tanto en la versión web como en la versión Linux y en esta última se incluye, a mayores, un análisis más complejo sobre la red de reacción.^[2]

En los anexos se adjuntan los grafos totales del sistema. Estos indican las conexiones entre los distintos mínimos de la superficie de energía potencial, omitiendo los mínimos que son confórmeros entre sí. Su mayor utilidad es poder apreciar de una forma visual y más simple cuáles son los mínimos de la SEP que presentan un mayor número de conexiones, denominados nodos centrales (o *hubs*). En rojo aparece indicada la estructura de partida.

Nuevamente en los anexos aparecen listados los grafos cinéticos, los cuales nos muestran el flujo cinético del sistema, en donde los vértices vuelven a representar los diversos mínimos de la SEP y, en este caso, las aristas representan el flujo del canal reactivo entre cada punto, siendo este mayor cuánto más gruesa es la línea que los une. Esto sirve para ver cuáles son más activos durante el transcurso de la reacción. Cabe destacar que la estructura de partida aparece indicada en rojo.

Por último, el paquete de Python NetworkX (incluido dentro de AutoMeKin) presenta un análisis sobre la red de reacción mucho más exhaustivo, utilizando conceptos más avanzados dentro de la teoría de grafos y comparando estos mismos con una red aleatoria de referencia. En este análisis se incluyen los siguientes parámetros:

- Número total de nodos y aristas.
- Longitud promedio del camino más corto. Este parámetro promedia el número de aristas necesarias para conectar dos vértices cualesquiera del sistema. El software hace uso del algoritmo de Dijkstra para su cálculo.
- La densidad de vértices, definida como cociente entre el número de vértices existentes y el número de vértices posibles. Toma parámetros entre 0 y 1 y mide la densidad de conexiones entre los diversos nodos del sistema.

- La transitividad de la red está relacionada con el coeficiente de agrupamiento y mide el número de triángulos existentes entre tres vértices del sistema respecto al máximo posible.
- El coeficiente de agrupamiento promedio nos da una idea del grado en el que los vecinos de un nodo son también vecinos entre sí. Este parámetro es de utilidad para predecir el llamado *small-world network*, red de mundo pequeño en castellano, que viene a describir la propiedad de ciertos sistemas en donde la mayoría de los nodos no son vecinos entre sí, pero la longitud promedio entre ellos es bastante corta. Los nodos centrales, los cuales son nodos con una densidad muy alta de vértices, juegan un papel fundamental en estos sistemas.
- Coeficiente de asortatividad: Mide la preferencia de los nodos de una red por unirse a otros con los que comparten alguna característica, por ejemplo, nodos que presentan el mismo grado. Dicho parámetro varía entre 1, siendo este un comportamiento totalmente asortativo y -1, con un comportamiento puramente disortativo. Se define como red asortativa a toda red en la que sus nodos tengan tendencia a enlazarse con nodos de un grado inferior.

En la figura 1.4 aparecen listados los datos obtenidos para la red aleatoria de referencia^[20] que luego los compararemos con los obtenidos para los resultados HL y LL.

Longitud promedio del camino más corto	2.4702
Coeficiente de agrupamiento promedio	0.0921
Transitividad	0.0915

Figura 1.4: Datos obtenidos para la red aleatoria de referencia.

3. OBJETIVO Y PLAN DE TRABAJO

3.1 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es el estudio computacional de la fotodisociación del metildioxofosforano y su isómero, el óxido de metoxifosfidieno. Ambas moléculas son intermediarios muy importantes en la descomposición de compuestos organofosforados, por lo que estudiaremos los canales de fotodisociación de dichas moléculas a varios niveles de cálculo y los compararemos con la bibliografía existente [21][22] intentando centrarnos en los siguientes puntos:

- Mínimos y TS implicados en la red de reacción
- Existencia de nuevos canales de fotodisociación y estudio cinético de los productos mayoritarios
- Uso del análisis de grafos para obtener una información más completa de nuestro sistema.
- Estudio de las poblaciones finales empleando un método KMC y de su variación en función de la radiación de excitación empleada.

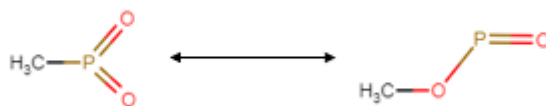


Figura 2.1: Moléculas de metildioxofosforano (izqda.) y óxido de metoxifosfidieno (dcha.)

Partiremos del trabajo realizado en 2019 por Zhao et al^[21] quienes consiguieron aislar ambas moléculas y caracterizarlas espectroscópicamente y, a mayores, realizaron un estudio computacional de su disociación. Como ambas moléculas son isómeros de función realizaremos los cálculos solamente para el metildioxofosforano puesto que ambos compuestos presentan una energía de isomerización baja (65,6 kcal/mol) y tenemos la certeza de que ambos productos aparecerán listados por el software. Posteriormente analizaremos los resultados obtenidos por el equipo chino y los compararemos con los obtenidos por el software AutoMeKin utilizando tres niveles de cálculo distintos:^[2]

- Servidor web: Utilizaremos el servidor web disponible en la Wiki del programa, el cual realizará un cálculo exprés de la red de reacción. El tiempo promedio de un cálculo realizado en el servidor web es de 40 minutos y nos servirá para hacernos una idea aproximada de los productos obtenidos, un cálculo de *screening*. Dichos resultados son los que presentan una fiabilidad más baja

puesto que el servidor web tiene limitado el número de iteraciones para no sobrecargar el servidor dado que está disponible para toda la comunidad académica

- Cálculos de bajo nivel: Estos cálculos utilizan MOPAC (incorporado en AutoMeKin) y el método semiempírico PM7.
- Cálculos de alto nivel: Requieren de la instalación del software AutoMeKin en un terminal Linux. Se utilizará para la optimización geométrica un método B3LYP con una base 6-311++G(3df,3pd) y para el cálculo de las energías de los niveles se utilizará un método *coupled cluster* CCSD(T) con la base aug-cc-pVTZ. Automekin nos permite seleccionar el número de iteraciones que queremos para realizar los cálculos. Este cálculo refinado de alto nivel con la geometría B3LYP normalmente se simplifica así: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,3pd), indicando el primer lugar el método empleado para calcular las geometrías de equilibrio y en segundo lugar el método empleado para los cálculos puntuales de energía.

Nótese que el software AutoMeKin solo es capaz de detectar reacciones en las cuales existe una barrera energética (TS) entre los distintos mínimos, por lo que algunas reacciones radicalarias que aparecen listadas en el artículo de Zhao et al no aparecen listadas por AutoMeKin, por lo que fueron ignoradas a la hora de realizar este trabajo.

Al margen de los cálculos entorno a la superficie de energía potencial AutoMeKin proporciona en todas sus versiones dos grafos, uno correspondiente a la red de reacción y otro de carácter cinético y la versión Linux incluye, a mayores, un análisis de la red de reacción (ver página correspondiente), por lo que adjuntaremos dichos grafos en el apartado Anexos y discutiremos las diferencias obtenidas en dichos grafos usando los tres métodos expuestos anteriormente. Todos los grafos obtenidos aparecen listados en los anexos de esta memoria.

Realizaremos también un estudio cinético de Monte Carlo (KMC) para ver la distribución de productos finales, utilizando en todos los niveles de cálculo listados un láser de 266nm (107 kcal/mol) como radiación de excitación, al igual que el equipo chino y posteriormente repetiremos para los cálculos HL el KMC en un intervalo energético de 100 y 300 kcal/mol, para observar la variación de productos en función de la radiación de excitación empleada.

Los mínimos y los estados de transición aparecen listados a la salida del programa como archivos *freq*, los cuales pueden ser animados usando el programa Molden y están ordenados de menor a mayor energía. Molden nos permite ver la estructura tridimensional de las moléculas y en los estados de transición nos permite ver la animación del modo de reacción, apreciando de una forma gráfica la rotura y formación del enlace. En las tablas de mínimos y estados de transición listaremos únicamente los que presentan una mayor importancia en la red de reacción.

3.2 METODOLOGÍA

En el apartado 2.5 de este trabajo se incluyó una pequeña explicación sobre lo que lo que son los métodos automáticos y ahora procederemos a realizar una descripción más detallada acerca del funcionamiento interno del software AutoMeKin. El proceso de detección de mínimos y TS es llevado a cabo en seis pasos: ^{[2][16][17]}

1.- Optimización y cálculo de las frecuencias de la estructura inicial

Partiremos de una geometría inicial, en nuestro caso la del óxido de metoxifosfodieno y una vez definidas dichas coordenadas iniciales se optimiza la molécula a un nivel bajo de energía (LL). Para dichos cálculos LL hemos utilizado el método semiempírico PM7, barato desde un punto de vista computacional, el cual nos da unos resultados bastante buenos, estando implementado en el paquete MOPAC2016.

2.- Preparación de la molécula para las simulaciones dinámicas.

Usando los 3N-6 modos vibracionales (3N-5 si nuestra molécula es lineal) obtenidos en el paso anterior se prepara la molécula de óxido de metoxifosfodieno con sus átomos excitados. Un conjunto de técnicas denominadas NMS (*normal mode sampling* en inglés) transforma dichos modos normales en coordenadas cartesianas, creando un conjunto inicial de trayectorias al que denominaremos T , estando la molécula al nivel energético seleccionado.

3.- Simulaciones Dinámicas.

Se utilizará un conjunto de simulaciones dinámicas (CDS) para que la molécula pueda encontrar todos los TS posibles dándole una energía lo suficientemente alta como para que pueda tomar diferentes caminos de reacción (RP, Reaction Paths en inglés) dentro de un mismo tiempo de cálculo.

Nuevamente se utilizará el paquete MOPAC2016 para llevar a cabo las CDS. Nótese que los tiempos de reacción para que nuestra molécula se transforme están en el rango de los femtosegundos, esto es debido a que esta está muy excitada vibracionalmente.

4.- Búsqueda de caminos de reacción.

Mediante el uso de un modelo de caja negra (introducimos nuestros *inputs* y obtenemos nuestros *outputs*) el software explora los diversos caminos de reacción existentes, aplicando para ello el algoritmo BBFS, encargado de la búsqueda de caminos de reacción en los que la rotura y formación de enlaces tiene lugar, excluyendo a todos los que no cumplan con este requisito.

Dicho algoritmo hace uso del vector de conectividad. Este se define como el vector que indica la conexión entre los distintos átomos a un tiempo dado. Así, se construye en

primer lugar el vector de conectividad C_{jk}^i , el cual proporciona los datos sobre la conectividad durante la etapa i de la trayectoria. Adicionalmente se utilizan otros dos vectores, el d^i y d^{ref} , los cuales codifican, respectivamente, las distancias interatómicas en la etapa i y algunas distancias de referencia entre las moléculas de nuestra estructura.

Una vez codificadas las distancias de nuestro sistema queda por definir qué son los caminos de reacción. Para ello el software AutoMeKin considera que una reacción ocurre cuando la distancia máxima normalizada entre un átomo j y sus n vecinos es mayor que la mínima distancia normalizada entre el átomo j y los átomos exteriores o .

$$\text{Ec. 3.1} \quad \max(\delta_{jn}^{\Delta t}) > \min(\delta_{jo}^{\Delta t})$$

Donde δ son las distancias normalizadas d/d^{ref} . Para que la reacción tenga lugar esta etapa tiene que transcurrir en 20 femtosegundos o menos, siendo esta una de las condiciones más estrictas que utiliza el algoritmo.

Si la desigualdad postulada en la ecuación 3.1 se cumple para un conjunto j, n, o de átomos durante el intervalo de tiempo de reacción establecido estamos en la situación en la que la reacción tiene lugar, produciéndose una rotura y/o una formación de enlace (no necesariamente tienen que producirse las dos a la vez) a lo largo de la coordenada de reacción y a través del estado de transición i^\ddagger .

Resumiendo, el algoritmo BBFS nos proporciona la siguiente información:

- El número R de caminos de reacción
- Por cada camino de reacción su correspondiente etapa de transición i^\ddagger .
- Los átomos involucrados en cada camino de reacción

5.- Optimización de las estructuras seleccionadas

Las estructuras seleccionadas en el paso anterior son objeto de una optimización parcial con MOPAC2016 al bajo nivel, congelando los átomos que intervienen en la reacción. Posteriormente, la geometría resultante se optimiza para intentar obtener un TS.

Se eligen varias estructuras por cada camino de reacción para optimizar el cálculo del TS. La capacidad para determinar correctamente el TS depende fundamentalmente de la geometría tomada durante los cálculos del algoritmo BBFS y de la rutina EF de MOPAC.

Si todo ha ido correctamente, dos mínimos de la PES conectarán el mismo TS, tanto el proceso directo como el inverso.

6- Optimización de la PES a HL.

Este último paso es opcional. Consiste en la reoptimización de los mínimos y los TS de nuestra PES a un nivel alto para obtener unos resultados más precisos. Dicha reoptimización se apoya en el paquete Gaussian09.

4. RESULTADOS

4.1 CÁLCULOS SERVIDOR WEB

4.1.1 MÍNIMOS Y TS

En el análisis realizado con el servidor web se han detectado 134 mínimos y 392 estados de transición. En la figura 3.1 se adjuntan los mínimos más importantes de la red y en la figura 3.2 aparecen señalados los TS que presentan una mayor importancia en la misma.

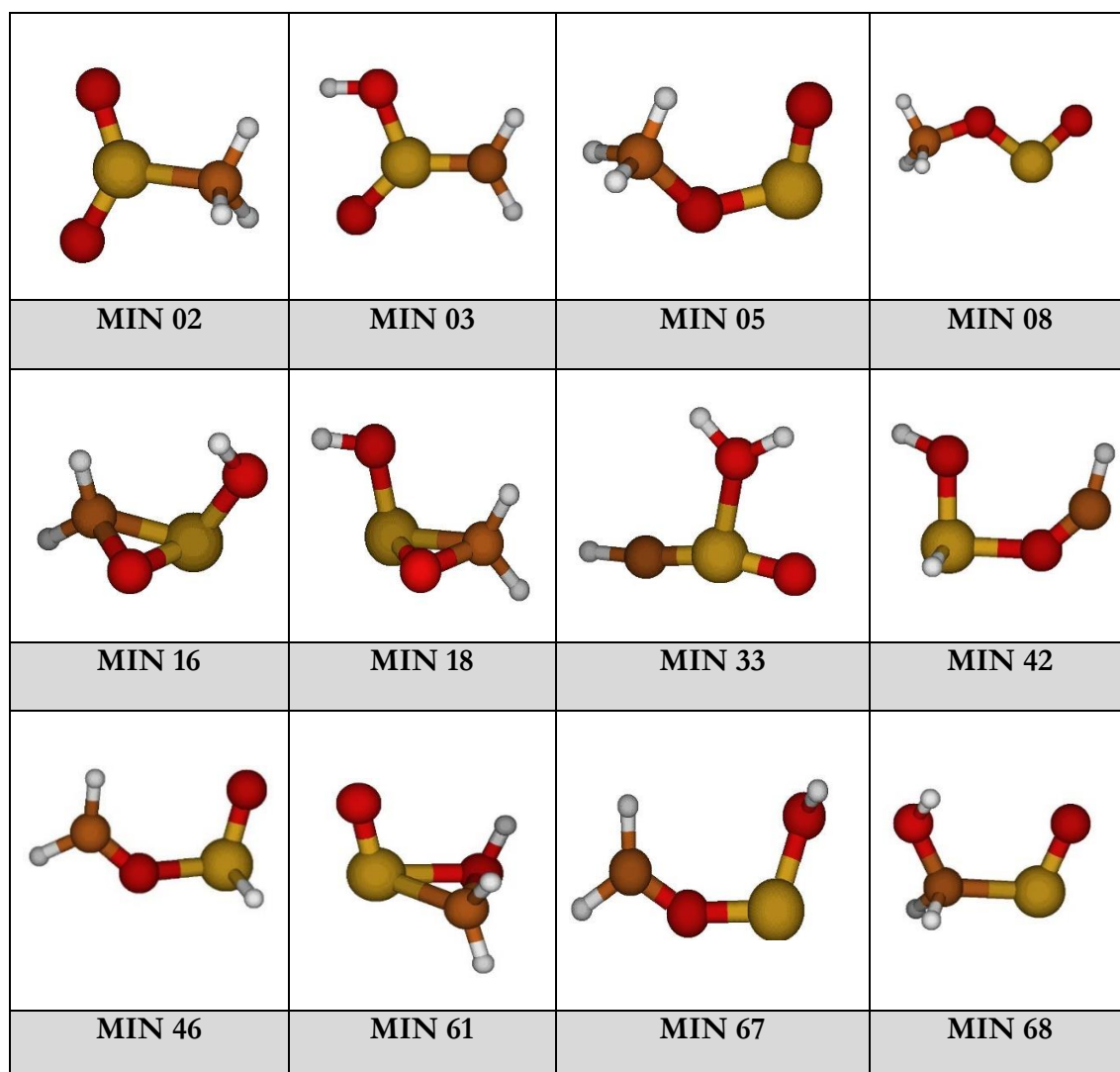


Figura 3.1 Mínimos de la SEP más destacados utilizando los cálculos del servidor web

El MIN02 corresponde a la molécula de metildioxofosforano (en adelante, CH_3PO_2) mientras que el MIN05 corresponde al óxido de metoxifosfodieno en su forma cis (en adelante, cis- CH_3OPO), siendo esta la estructura inicial tomada para realizar los cálculos. El MIN08 es el óxido de metoxifosfodieno en su forma trans (en adelante, trans- CH_3OPO) y el MIN03 corresponde al $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$.

El criterio de selección para el resto de los mínimos ha sido la importancia de estos en la red de reacción, haciendo uso del grafo cinético que aporta el programa (ver *Anexo I*) para tomar dicha decisión. Para la selección de los estados de transición más relevantes que aparecen en la Figura 3.2 se ha seguido el mismo criterio que para los mínimos, buscando los TS que conecten estos últimos.

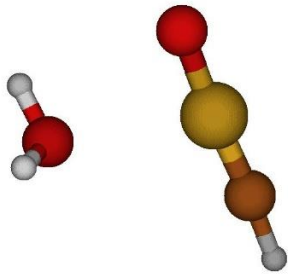
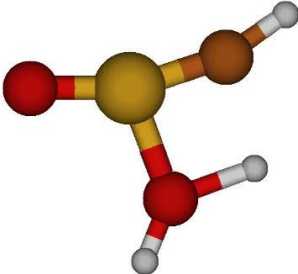
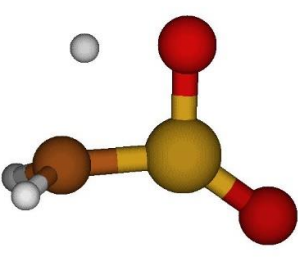
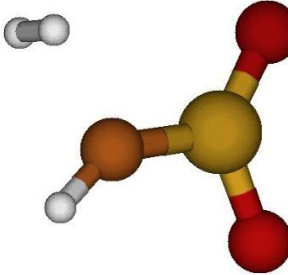
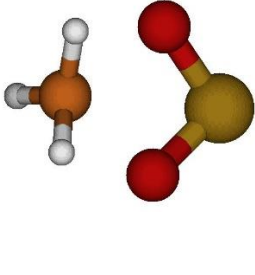
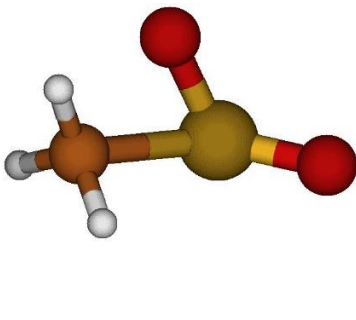
		
TS 030	TS 056	TS 058
MIN 33 \leftrightarrow H_2O + CHOP	MIN 3 \leftrightarrow MIN 33	MIN 2 \leftrightarrow MIN 3
		
TS 078	TS 090	TS 170
MIN 2 \leftrightarrow H_2 + CHO_2P	MIN 5 \leftrightarrow MIN 5	MIN 2 \leftrightarrow MIN 5

Figura 3.2 Estados de Transición más destacados utilizando los cálculos del servidor web.

4.1.2 PERFIL ENERGÉTICO

Se ha generado un perfil energético que engloba los productos mayoritarios obtenidos en los cálculos del servidor web y los mínimos de la red de reacción de Zhao et al, adjunto en la figura 3.3. Se observa una conexión directa entre el metildioxofosforano (MIN02) y el óxido de metoxifosfodieno (MIN05), ambos mínimos conectados a través del TS170. Este TS presenta una barrera de 77.9 kcal/mol, siendo el valor bibliográfico de 65,6kcal/mol. Veremos en el análisis con el software Linux a LL y HL cómo varía este valor y comentaremos dichas diferencias en el apartado de discusión.

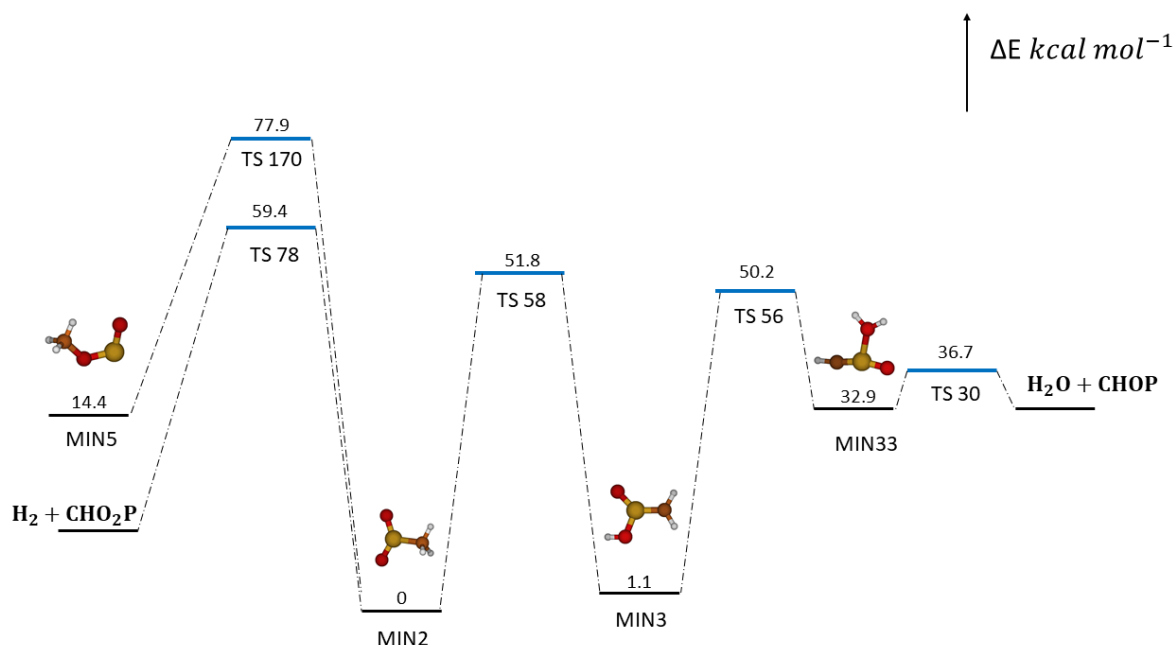


Figura 3.3 Perfil energético generado con los datos obtenidos en el servidor web.

Se aprecia que incluso con un cálculo tan barato como el que el servidor web AutoMeKin emplea este ha sido capaz de encontrar las estructuras más importantes listadas por Zhao et al (CH_3PO_2 , cis y trans CH_3OPO y el $\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})\text{O}$) y de hacer una primera aproximación de cuáles serán las energías de los TS que conectan a los distintos mínimos.

A este nivel de cálculo no hemos podido encontrar el TS que enlace al cis- CH_3OPO con el trans- CH_3OPO , pero este sí que aparece LL y HL. Esto se comentará más en profundidad en el apartado de discusión.

Hay que destacar que aquí ya empiezan a aparecer las primeras diferencias entre el estudio realizado por Zhao et al. y los resultados obtenidos en este trabajo, puesto que ninguno de los dos productos listados aparece en el perfil energético realizado por ellos y el producto $\text{HOP} + \text{CH}_2\text{O}$ apenas tiene importancia en la red de reacción a este nivel de

cálculo, aunque aparecerá más adelante en los cálculos HL y LL realizados con el software Linux.

La barrera entre el CH_3PO_2 y el $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ obtenida por nosotros es de $50.2 \text{ kcal/mol}^{-1}$ mientras que el valor bibliográfico es de $63.5 \text{ kcal/mol}^{-1}$, en el apartado de discusión veremos en mayor profundidad cómo varía la energía de este TS y de los otros en función del método empleado. Por último, hay que comentar que fuimos capaces de encontrar una autoisomerización del *cis*- CH_3OPO con un TS a 62.4 kcal/mol . Se menciona este TS puesto que aparece listado en el *paper* original pero no se lista en el perfil generado por nosotros. Esta autoisomerización corresponde al TS90.

4.1.3 ANÁLISIS CINÉTICO

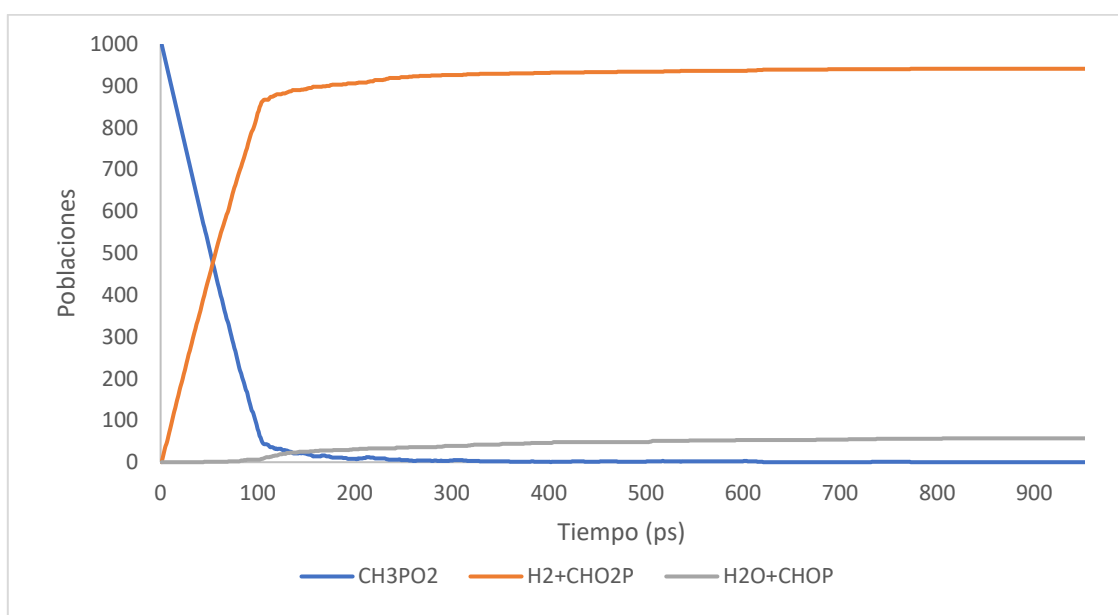


Figura 3.4 Perfil cinético generado con los datos obtenidos en el servidor web.

% obtenido	Producto
94.3	$\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$
5.7	$\text{H}_2\text{O} + \text{CHOP}$
0	$\text{HOP} + \text{CH}_2\text{O}$

Tabla 3.1 Tabla con porcentajes de productos finales obtenido con los datos del servidor web.

El análisis cinético se hizo empleando un láser monocromado de 266nm. La variación de las poblaciones respecto al tiempo aparece listada en la figura 3.4 y en la Tabla 3.1 aparecen listados los productos finales tras el fin de la simulación KMC.

Podemos apreciar que el producto mayoritario es el $\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$, con más del 94% de las moléculas simuladas transformándose en dicho producto. Este se puede obtener directamente partir del CH_3PO_2 presentando un elevado flujo cinético con el producto a través del TS78 y el TS120, siendo el primero de mayor importancia puesto que la energía de dicho TS es menor y siendo este el único listado en la Figura 3.3. La barrera energética del TS78 es de 59,4 kcal/mol.

Por otro lado, el $\text{H}_2\text{O} + \text{CHOP}$ es el producto de reacción secundario, con menos de un 6% de moléculas simuladas transformándose en él, estando dicho producto conectado con el MIN33 a través del TS30 y del MIN38 a través del TS50. Es el MIN33 el que presenta un mayor flujo cinético con dicho producto y es el que hemos listado en el perfil energético. Para determinar que el MIN33 es el que presenta un mayor flujo cinético hemos empleado el grafo cinético adjunto en el *Anexo II*.

4.1.4 ANÁLISIS DE GRAFOS

Tal y como se ha comentado en el apartado 1.7 de esta memoria los cálculos realizados con el servidor web no incluyen un análisis de la red de reacción, pero sí que incorporan un grafo total y un grafo cinético, correspondientes al *Anexo I* y al *Anexo II* de este trabajo, respectivamente.

Obviaremos el grafo total y nos centraremos en el grafo cinético puesto que es este el que nos proporciona más información acerca de la red de reacción. En él se aprecia un elevado flujo entre el MIN2 (CH_3PO_2) y el $\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$, lo que explica que dicho producto sea el mayoritario.

En dicho grafo cinético también se aprecia un elevado flujo cinético entre los mínimos 16 y 18, ambos intermedios de reacción de carácter cíclico y que conectan con otros mínimos que evolucionan favorablemente hacia productos. Este gran flujo cinético se debe a que la barrera energética que separa ambas estructuras es muy baja (TS13 y TS14).

El primero presenta una barrera energética de 27,09 kcal/mol y el segundo una barrera de 28,98 kcal/mol. Puesto que ninguno acaba evolucionando favorablemente hacia productos no se listarán.

4.2 CÁLCULOS BAJO NIVEL

4.2.1 MÍNIMOS Y TS

En los cálculos realizados a bajo nivel (LL) se han detectado 168 mínimos y 757 TS, un mayor número que con el servidor web. Este gran aumento tiene sentido puesto que en los cálculos Linux se ha seleccionado un mayor número de ciclos para la convergencia, por lo que al programa le ha dado tiempo a encontrar un mayor número de estructuras.

Al aumentar tan bruscamente el número de estructuras han aparecido un elevado número de ellas que presentan una gran importancia en la red de reacción y que no fuimos capaces de detectar con los cálculos del servidor web. Se ha vuelto a hacer uso del grafo cinético (*Anexo III*) que proporciona AutoMeKin para realizar la selección de los mínimos y los TS más importantes, los cuales son listados en las figuras 3.5 y 3.6.

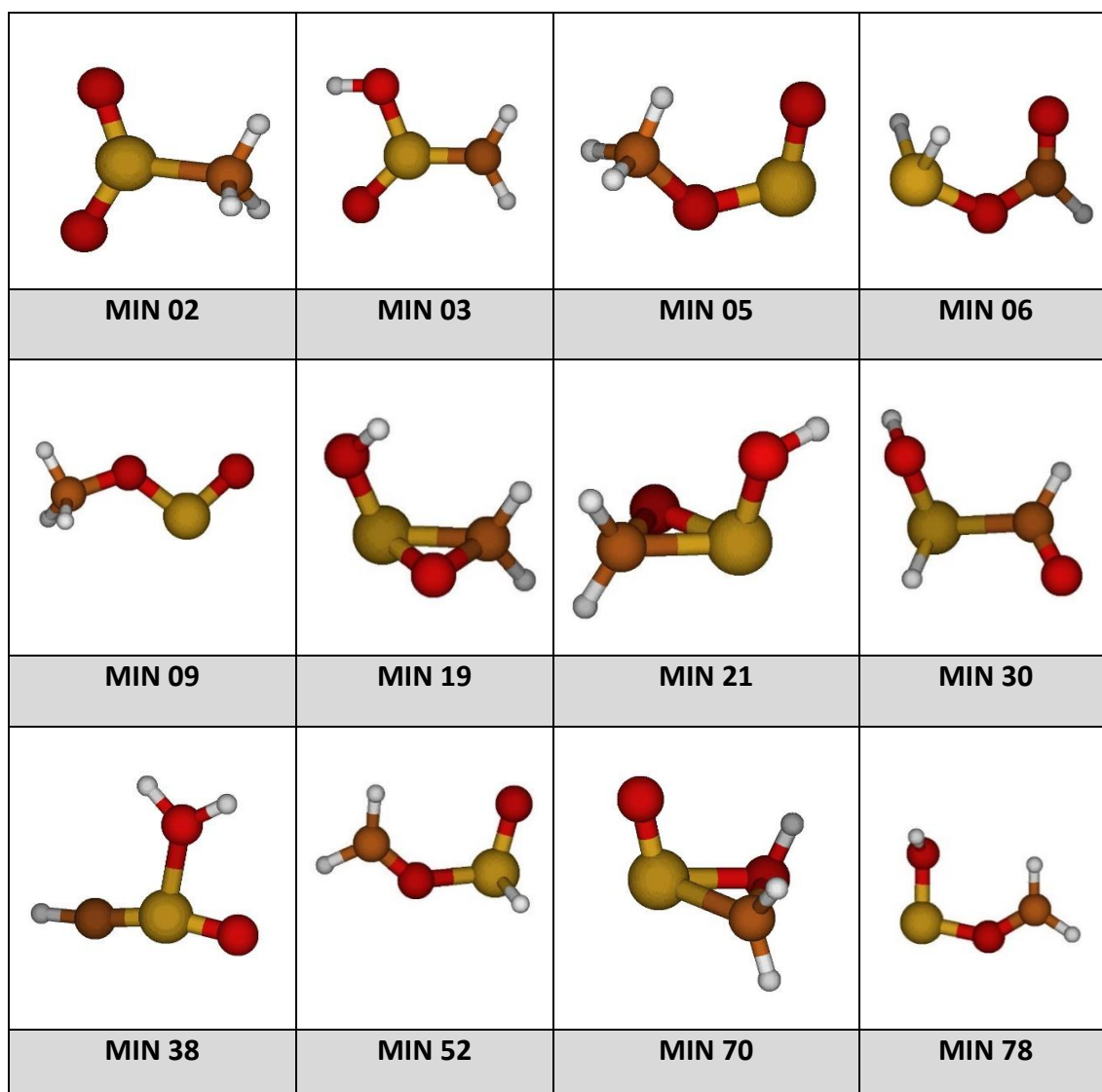


Figura 3.5 Mínimos de la SEP más destacados utilizando los cálculos LL del servidor Linux.

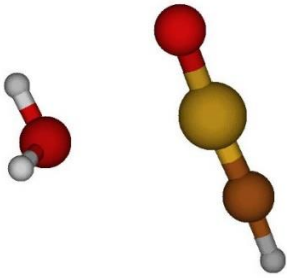
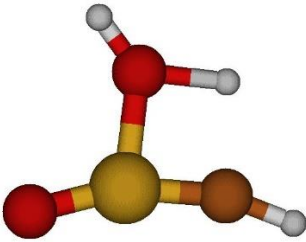
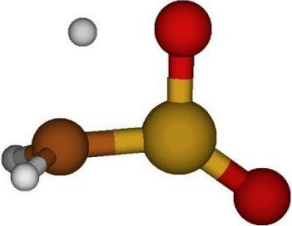
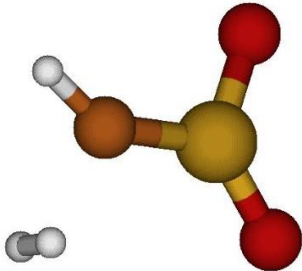
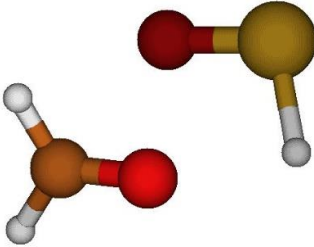
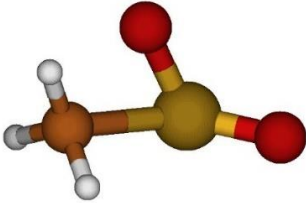
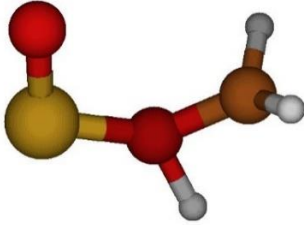
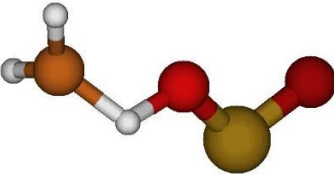
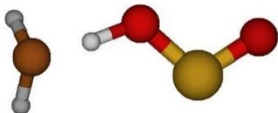
		
TS 88	TS 142	TS 146
MIN 38 \leftrightarrow H ₂ O + CHOP	MIN 3 \leftrightarrow MIN 38	MIN 2 \leftrightarrow MIN 3
		
TS 180	TS 270	TS 330
MIN 2 \leftrightarrow H ₂ + CHO ₂ P	MIN 52 \leftrightarrow HOP + CH ₂ O	MIN 2 \leftrightarrow MIN 5
		
TS 391	TS 596	TS 607
MIN 5 \leftrightarrow MIN 52	MIN 5 \leftrightarrow MIN 9	MIN 9 \leftrightarrow CH ₂ + HO ₂ P

Figura 3.6 TS de la SEP más destacados utilizando los cálculos LL de la versión Linux.

4.2.2 PERFIL ENERGÉTICO

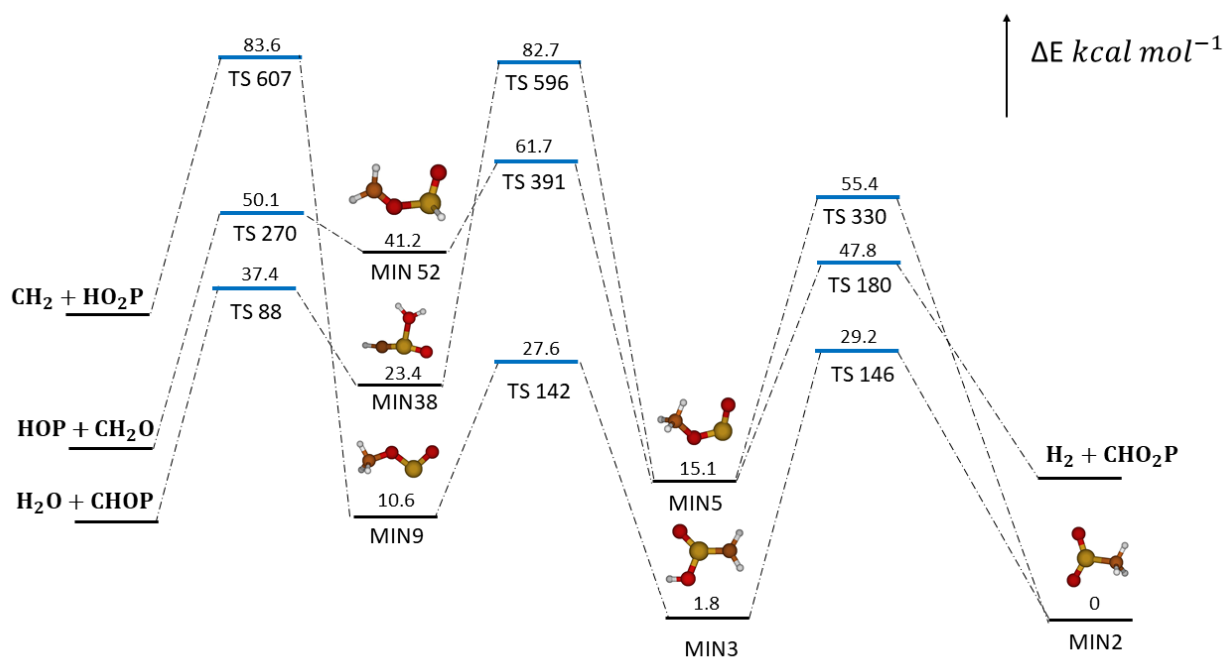


Figura 3.7 Perfil energético obtenido con los cálculos LL de la versión Linux

En la figura 3.7 se adjunta el perfil energético que engloba los productos mayoritarios obtenidos con los cálculos del servidor Linux a bajo nivel (LL). A este nivel de cálculo el CH_3PO_2 y el $\text{cis-CH}_3\text{OPO}$ están conectados a través del TS330 y la energía de dicho TS es de 78.1 kcal/mol, valor superior al obtenido por el equipo de Zhao et al y muy semejante al valor obtenido en el servidor web.

El CH_3PO_2 y el $\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ están conectados en los cálculos a bajo nivel una mediante el TS146, el cual presenta una barrera energética de 51.9 kcal/mol, ligeramente inferior al valor bibliográfico y muy parecido al obtenido con los cálculos del servidor web. En el apartado 4 de esta memoria discutiremos todas estas diferencias energéticas de una manera más pormenorizada, centrándonos en los cálculos a alto nivel, puesto que son estos los que presentan una mayor fiabilidad. La autoisomerización del $\text{cis-CH}_3\text{PO}_2$ corresponde al TS196, con una energía de 62.7 kcal/mol. Puesto que la estructura de este TS es la misma que para la obtenida con el servidor web no se listará en la lista de TS.

Hay que destacar que a este nivel de cálculo han aparecido otros canales de fotodisociación con barreras energéticas accesibles en la red de reacción, tales como $\text{HOP} + \text{CH}_2\text{O}$, $\text{CO} + \text{H}_3\text{OP}$ y $\text{CH}_2 + \text{HO}_2\text{P}$. Discutiremos los resultados cinéticos en mayor profundidad en el siguiente apartado.

4.2.3 ANÁLISIS CINÉTICO

Tal y como se observa en la Figura 3.8 y en la Tabla 3.2, el $\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$ continúa siendo el producto de reacción mayoritario, con más de un 80% de moléculas simuladas mediante el KMC transformándose en dicho producto, pero en este caso se obtienen varios subproductos secundarios en lugar de uno solo.

El producto secundario de mayor importancia es el $\text{HOP} + \text{CH}_2\text{O}$, obtenido únicamente a través del MIN52 mediante el TS270, con un 12,6% de moléculas simuladas transformándose en él. Este producto sí que aparece listado en el análisis realizado por Zhao et al, reportando ellos un TS existente a 60.9kcal/mol y obteniendo nosotros que este producto se obtiene atravesando una doble barrera energética, presentando el TS más energético una $\Delta E = 61,7\text{kcal/mol}$. Nuestro TS y el adjunto por Zhao et al presentan una energía casi idéntica, siendo la variación entre ambos valores inferior al 2%. Esto es una buena señal que evidencia la precisión de AutoMeKin a la hora de calcular estos canales fotodisociativos.

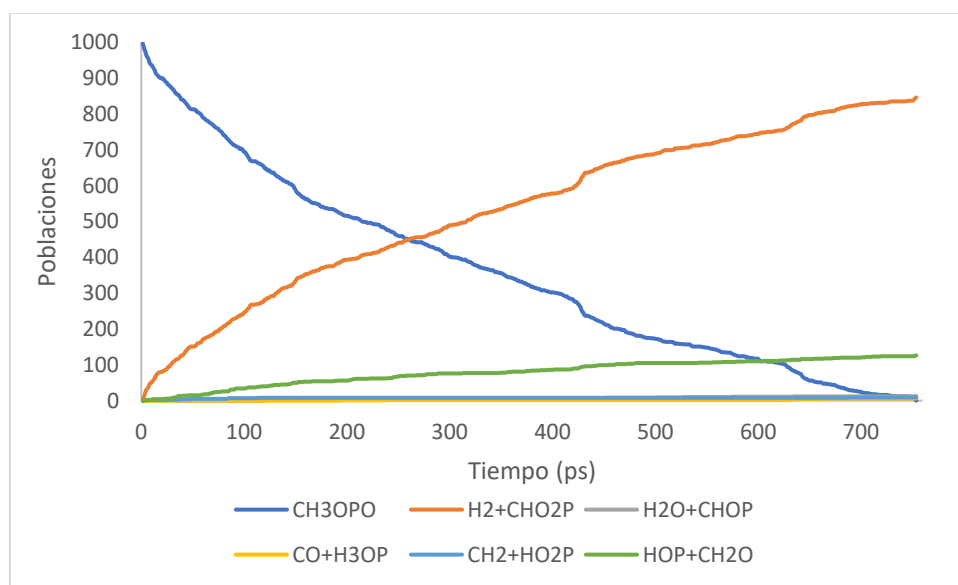


Figura 3.8 Perfil cinético obtenido con los cálculos LL de la versión Linux

El $\text{H}_2\text{O} + \text{CHOP}$ continúa siendo un producto secundario de la reacción, el mínimo que conduce hacia dicho producto presenta la misma estructura que el obtenido en los cálculos del servidor web, etiquetado como MIN38 en los cálculos LL y como MIN33 en los anteriores cálculos, variando únicamente la energía de los TS implicados y de dichos mínimos. En este caso se obtiene un 1,3% de dicho producto, un porcentaje notablemente inferior al obtenido con anterioridad.

% obtenido	Producto
84.6	H ₂ + CHO ₂ P
12.6	HOP + CH ₂ O
1.3	H ₂ O + CHOP
0.9	CH ₂ + HO ₂ P
0.6	CO + H ₃ OP

Tabla 3.2 Distribución final de los productos obtenidos con los datos a LL del software Linux

A mayores aparece el CH₂ + HO₂P como nuevo subproducto, con un 0,9% de moléculas simuladas transformándose en él. Este porcentaje es así de bajo puesto que los dos TS implicados para obtener dicho producto, el TS596 y el TS607, son de muy alta energía, concretamente 82,7 kcal/mol y 83,6 kcal/mol, respectivamente. Dicho producto también se puede obtener a través del MIN78, uno de los nodos centrales de la red de reacción, puesto que conecta con hasta 5 nodos vecinos, pero la ruta que lleva desde la estructura inicial (MIN 5) hasta el CH₂ + HO₂P pasando por el TS78 requiere que la molécula pase por hasta 4 TS intermedios, por ello no aparece listada.

El CO + H₃OP es el último subproducto obtenido. Este no se ha incorporado al perfil puesto que solo 6 de cada 1000 moléculas simuladas han acabado transformándose en dicho producto, siendo el más minoritario de la red. Conecta con el MIN6, MIN11 y MIN78, aunque sí que se listará y se conectará en los cálculos a HL.

4.2.4 ANÁLISIS DE GRAFOS

Como se ha comentado en el apartado 2.7 de este trabajo, los cálculos realizados con el software Linux presentan un análisis de los grafos obtenidos y estos son comparados con una red de referencia.^[20]

Los resultados obtenidos a bajo nivel están listados en la Tabla 3.3 y estos se compararán con los datos de la red de referencia listados en el apartado 1.8 de este trabajo. Los grafos correspondientes a este nivel de cálculo están listados en el *Anexo III* y el *Anexo IV*.

Longitud promedio del camino más corto	2.5375
Densidad de vértices	0.0932
Transitividad de la Red	0.2629
Coeficiente de agrupamiento promedio	0.3236
Coeficiente de asortatividad	-0.1439

Tabla 3.3 Tabla con el análisis de grafos realizado con el software Linux a LL

Vemos que la longitud promedio obtenida varía en menos de un 3% respecto al valor obtenido en la red de referencia, esto indica que la separación promedio entre dos nodos es casi idéntica en ambas redes.

La densidad de vértices está expresada como el número de vértices existentes entre el número de vértices posibles. En esta red dicho valor es de 0.0932, un valor muy cercano al 10% de los vértices posibles.

El valor de transitividad es casi el triple que el de la red de referencia. Dicho valor mide el número de triángulos existentes dividido entre el número de triángulos posibles. El hecho de que el valor obtenido sea tres veces más grande que lo esperado indica la existencia de un comportamiento de mundo pequeño, *small world behaviour* en inglés.

El coeficiente de agrupamiento promedio es nuevamente más del triple que el obtenido en la red de referencia, lo que vuelve a ser un indicativo de un comportamiento de mundo pequeño.

Por último, el coeficiente de asortatividad mide la tendencia de los nodos a formar conexiones con nodos de grados similar. El hecho de que su valor sea ligeramente negativo indica cierta tendencia a que dicha red sea disortativa, es decir, que la red tiene una ligera tendencia a unirse a nodos con un grado menor.

En los anexos se pueden ver, a mayores, los grafos cinéticos y los grafos totales obtenidos para dicho nivel de cálculo, los cuales fueron empleados para la selección de los mínimos y los TS de la PES.

4.3 CÁLCULOS ALTO NIVEL

4.3.1 MÍNIMOS Y TS

Por último, tenemos el análisis realizado con el software Linux a HL, el cual ha encontrado 78 mínimos y 255 estados de transición. En las figuras 3.9 y 3.10 aparecen señalados aquellos mínimos y TS que presentan una mayor importancia en la red de reacción, empleando nuevamente los grafos que AutoMeKin nos proporciona, listados en el Anexo V y el Anexo VI de este trabajo, respectivamente.

Como ya hemos comentado previamente, los cálculos a alto nivel del software Linux parten de los cálculos realizados a bajo nivel, eliminando estructuras duplicadas y reoptimizando las energías de cada estructura a partir de la geometría B3LYP. Estos valores energéticos son los más precisos y los que utilizaremos en el apartado de discusión para comparar las diferencias obtenidas con los valores bibliográficos.

Ahora el MIN01 corresponde al CH_3PO_2 el MIN02 resulta ser el *cis*- CH_3OPO , la estructura inicial., el MIN03 es el *trans*- CH_3OPO mientras que el MIN04 es el $\text{CH}_2(\text{O})\text{OH}$.

A este nivel de cálculo el CH_3PO_2 y el *trans*- CH_3OPO están conectados a través del TS30 y la separación energética entre ambos niveles es de 64.7 kcal/mol. El CH_3OPO está conectado con el $\text{HOP} + \text{CH}_2\text{O}$ a través de una doble barrera energética. Esta corresponde a un mínimo de Van der Waals y los TS que conectan con el producto son el TS28 y el TS23, con unas barreras de 62.8 y 55.1 kcal/mol, respectivamente.

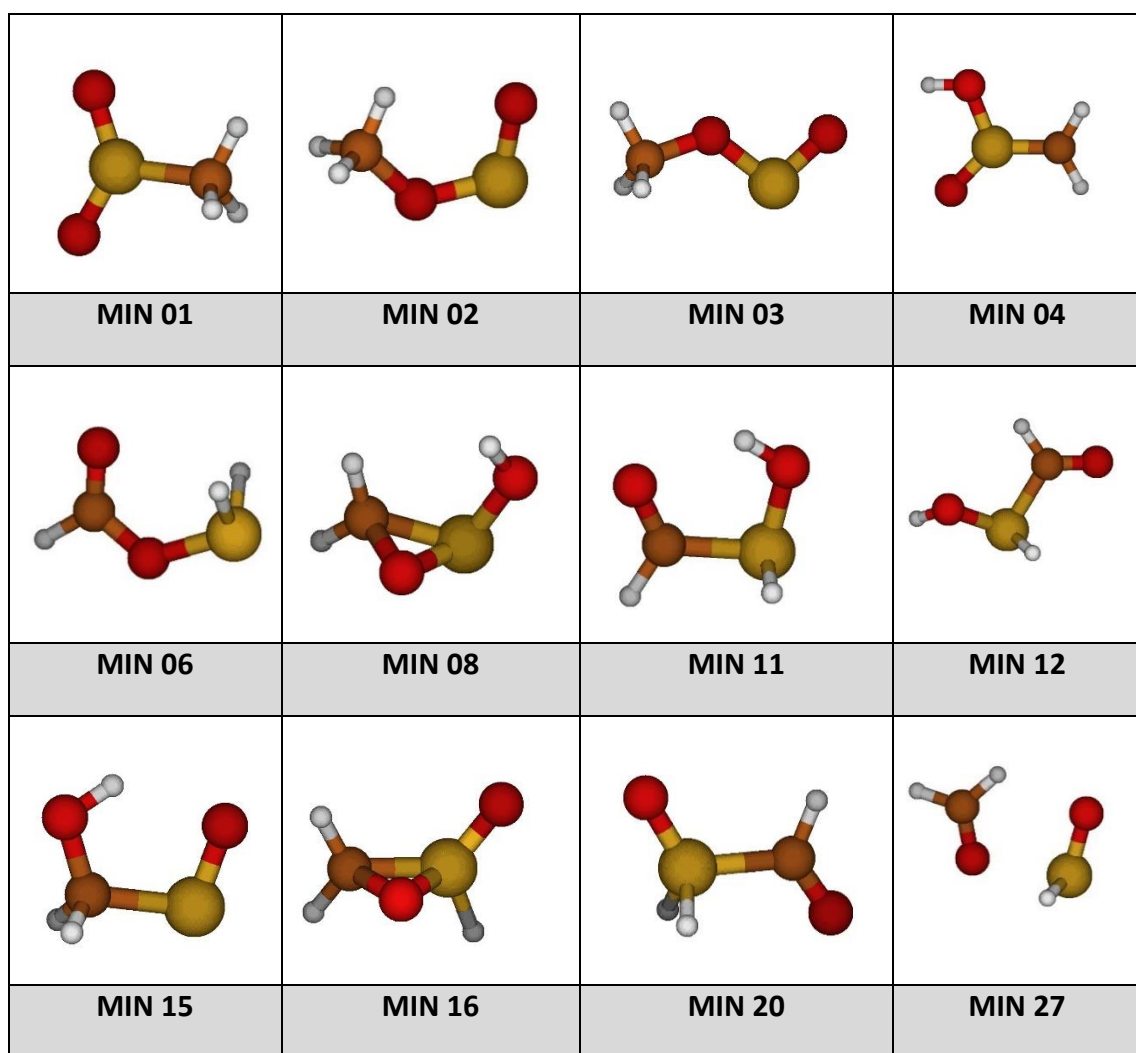
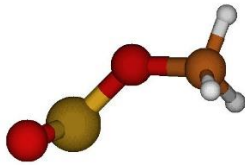
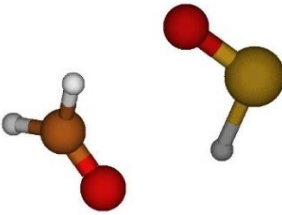
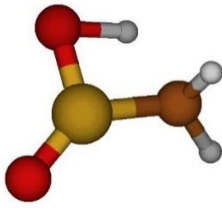
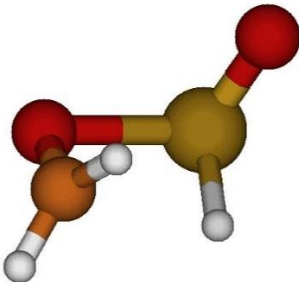
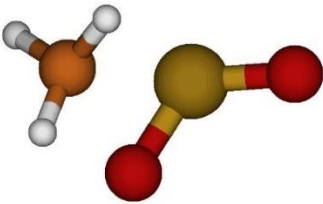
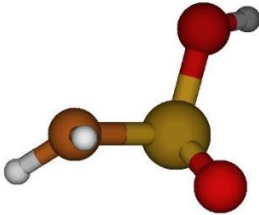
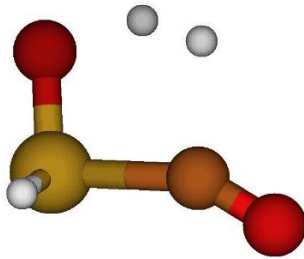
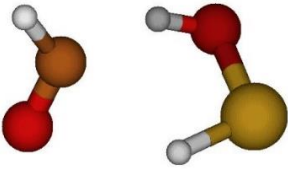
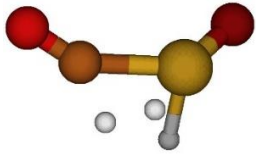


Figura 3.9 Mínimos de la PES para los cálculos Linux a HL

		
TS 1	TS 23	TS 27
MIN 2 <- -> MIN 3	MIN 27 <- -> PROD 4	MIN 1 <- -> MIN 4
		
TS 28	TS 30	TS 35
MIN 2 <- -> MIN 27	MIN 1 <- -> MIN 3	MIN 4 <- -> MIN 8
		
TS 53	TS 82	TS 102
MIN 12 <- -> PROD 21	MIN 12 <- -> PROD 4	MIN 20 <- -> PROD 21

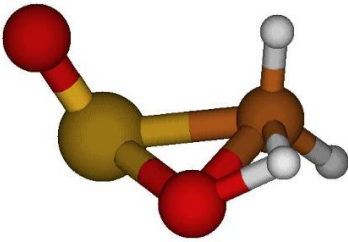
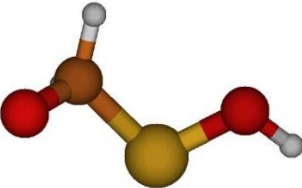
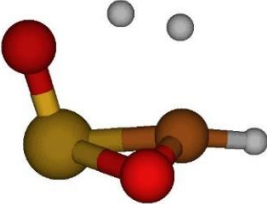
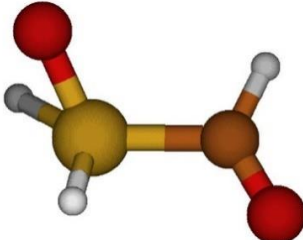
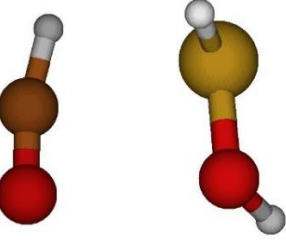
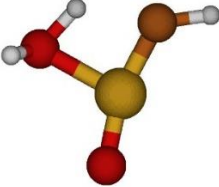
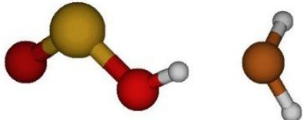
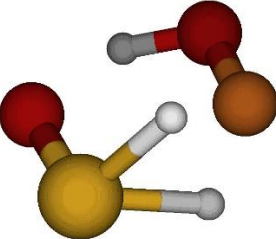
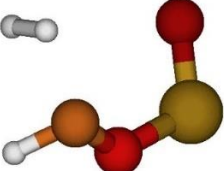
		
TS 121	TS 129	TS 134
MIN 2 <- -> MIN 15	MIN 8 <- -> MIN 12	MIN 8 <- -> PROD 12
		
TS 161	TS 168	TS 170
MIN 12 <- -> MIN 20	MIN 12 <- -> PROD 2	MIN 4 <- -> PROD 92
		
TS 171	TS 179	TS 196
MIN 3 <- -> PROD 1	MIN 15 <- -> PROD 2	MIN 2 <- -> PROD 11

Figura 3.10 TS de la PES obtenidos a través de los cálculos Linux a HL

4.3.2 PERFIL ENERGÉTICO

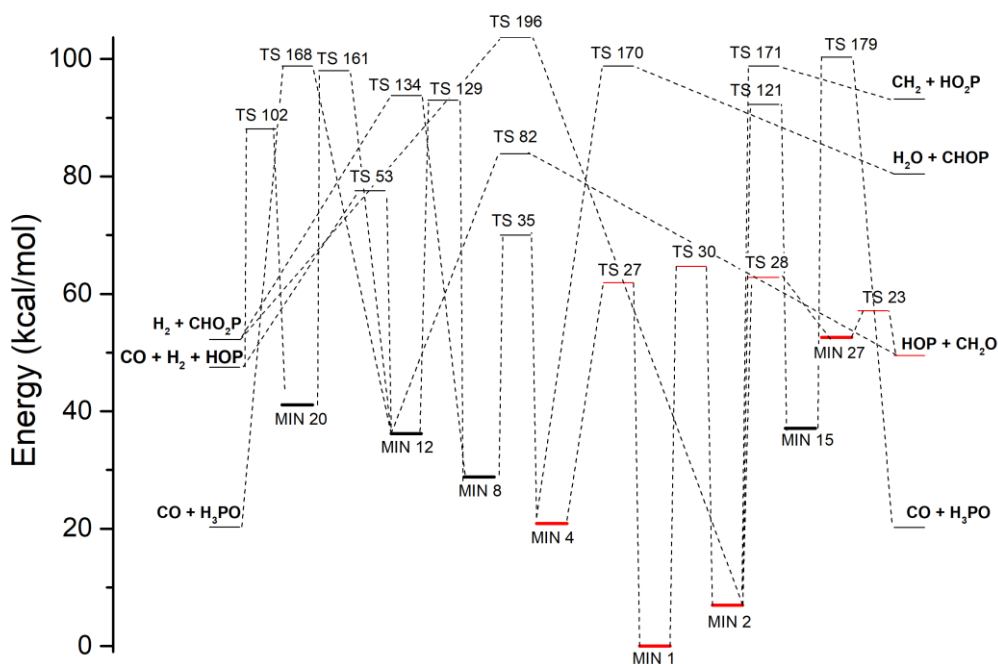


Figura 3.11 Perfil energético obtenido con los cálculos HL de la versión Linux

Se ha generado un perfil energético que engloba los productos mayoritarios obtenidos con los cálculos del servidor Linux a HL: CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311++G(3df,3pd).

En la figura 3.11 se lista el perfil energético HL generado por nosotros. En rojo aparecen señaladas las estructuras del *paper* de Zhao et al y en negro todo lo obtenido gracias a AutoMeKin. En esta figura se aprecia claramente la potencia de AutoMeKin, puesto que a partir de una única estructura inicial el software es capaz de calcular toda la red de reacción, con sus TS y productos finales correspondientes. Los mínimos 12, 15 y 20 resultan ser tres de los nodos centrales de la red, puesto que a partir de ellos se obtiene la práctica totalidad de productos y ninguno de ellos aparece mencionado en el *paper* original.

Vemos como continúan apareciendo los productos HOP + CH₂O, CO + H₃OP y CH₂ + HO₂P y, a mayores, se aprecia que en los cálculos de alto nivel aparece el CO + H₂ + HOP como nuevo producto. Este resulta ser un producto de descomposición triple, en donde a partir de una única molécula y en una única etapa se obtienen tres moléculas como producto. En algunos casos estos canales triples de disociación resultan ser los más importantes de la red de reacción.^[23]

Hay que matizar que la reacción opuesta, una reacción tricéntrica en donde tres moléculas se unen en una misma etapa para dar un producto es altamente improbable. También se observa cómo el $\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$ desaparece como producto, siendo este aspecto tratado más detalladamente en el siguiente epígrafe.

El TS1 es el que conecta el MIN2 (cis- CH_3OPO) con el MIN3 (trans- CH_3OPO), con una energía de 17.2 kcal/mol. Este TS no fue representado en el perfil energético puesto que para el KMC los conformeros son la misma molécula, aunque aquí se menciona su existencia para comparar posteriormente la energía de este TS respecto al valor bibliográfico.

4.3.3 ANÁLISIS CINÉTICO

En los resultados cinéticos a HL (Figura 3.11 y Tabla 3.4) vemos un cambio brusco en la distribución de los productos finales puesto que el $\text{H}_2 + \text{CHO}_2\text{P}$ deja de ser el producto de reacción mayoritario para convertirse en un producto secundario, de hecho, solo 1 de las 1000 moléculas simuladas se ha transformado en dicho producto.

También se observa cómo el $\text{H}_2\text{O} + \text{CHOP}$, que tenía un peso bastante importante en los cálculos del servidor web y en los cálculos a bajo nivel del software Linux también desaparece de la lista de productos, aunque tenemos un TS que conecta con este producto (TS170), a una energía de 98.9 kcal/mol. Al ser una energía tan alta es normal que ninguna molécula simulada con el KMC se transforme en este.

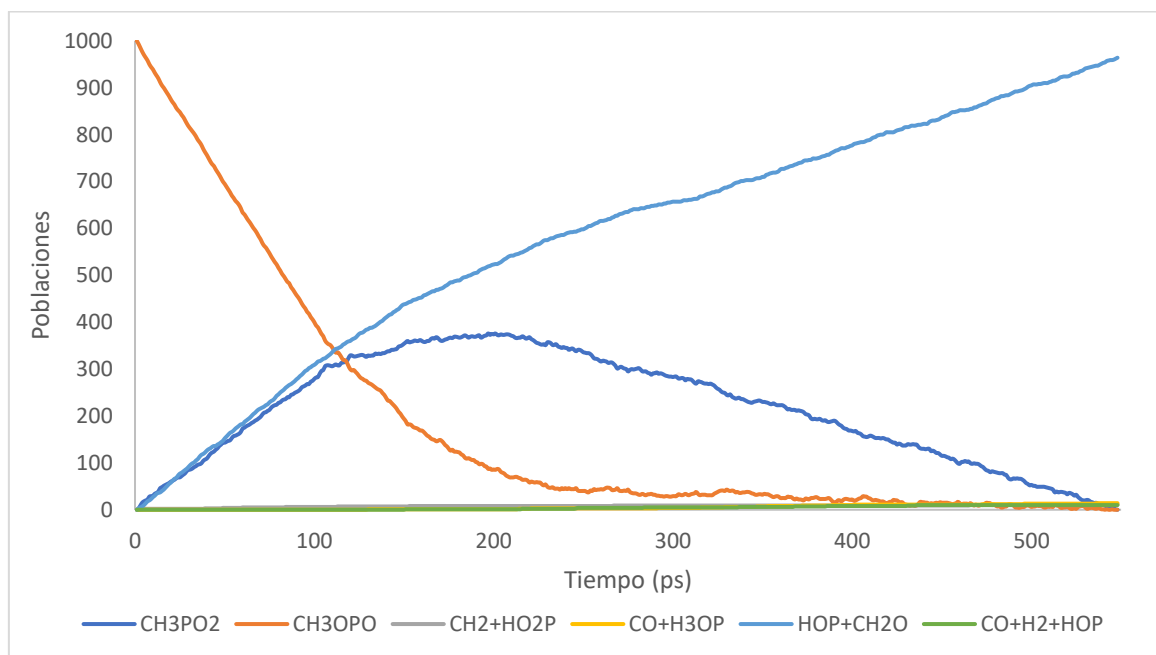


Figura 3.12 Perfil cinético obtenido con los cálculos HL de la versión Linux

El nuevo producto mayoritario resulta ser el HOP + CH₂O, con más de un 96% de moléculas simuladas transformándose en él. Este gran flujo cinético es debido a que está conectado con el cis-CH₃OPO (estructura inicial) a través de los TS23 y TS28, ambos de baja energía (57.1 kcal/mol y 62.8 kcal/mol, respectivamente). Este producto es el único que aparece listado en el análisis realizado por Zhao y col, otra señal de la potencia de AutoMeKin.

Se observa cómo el cis-CH₃OPO actúa como intermedio reactivo a lo largo de la reacción, llegando a estar hasta un 30% de las moléculas simuladas en dicho mínimo. Luego dicho mínimo acaba evolucionando favorablemente hacia otros productos, principalmente el HOP + CH₂O.

El resto de los subproductos se obtienen en porcentajes inferiores al 2%. Dos de ellos (CO + H₃OP y CO + H₂ + HOP) pueden obtenerse a partir del MIN12 y del MIN 20, siendo estos dos de los nodos centrales de la red. En el apartado 4.3.5 veremos, a mayores, cómo varían estas poblaciones en función de la radiación de excitación empleada.

% obtenido	Producto
96.4	HOP + CH ₂ O
1.4	CO + H ₃ OP
1.1	CH ₂ + HO ₂ P
1	CO + H ₂ + HOP
0.1	H ₂ + CHO ₂ P
0.0	H ₂ O + CHOP

Tabla 3.4 Distribución de los productos finales obtenidos con los datos HL del software Linux

El hecho de que los productos obtenidos a través de dicho mínimo presenten porcentajes tan bajos se debe principalmente a que las moléculas simuladas han de pasar por hasta 5 estados de transición distintos (TS27, TS35, TS29, TS26 y el TS respectivo de cada producto) para transformarse en dichos productos. Si se hubiese variado la radiación incidente utilizando un láser de mayor energía es de esperar que estos canales fotodisociativos estuviesen más activos y se obtuviese un mayor porcentaje de los productos de reacción minoritarios.

El CH₂ + HO₂P vuelve a aparecer como producto secundario, en este caso obteniéndose únicamente a partir del MIN02 (cis-CH₃OPO) a través del TS169, obteniendo un 1,1% en total. Aunque dicho producto esté conectado con la estructura inicial el hecho de que el

TS implicado sea de una energía elevada (88,2 kcal/mol) hace que el porcentaje final de dicho producto sea tan bajo. Veremos cómo varía esto cuándo se modifica la radiación de excitación.

En los cálculos a alto nivel se obtiene a mayores, con un 1% del total de moléculas simuladas, el $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{HOP}$, resultado de una descomposición triple. Este se obtiene a través del MIN12 pasando por el TS53.

El $\text{CO} + \text{H}_3\text{OP}$ es otro producto que se obtiene a partir del MIN11, el estado de transición implicado en dicha reacción es el TS58. Se obtiene un 1,4% en total.

4.3.4 ANÁLISIS DE GRAFOS

Los grafos obtenidos a este nivel de cálculo corresponden al Anexo V y al Anexo VI. Como se ve en la Tabla 3.5, la longitud del camino promedio difiere en este caso menos de un 1% respecto al valor de referencia, lo que indica de nuevo que la separación promedio entre dos nodos es casi idéntica en nuestra red respecto a la red de referencia.

Longitud promedio del camino más corto	2.4780
Densidad de vértices	0.1280
Transitividad de la Red	0.2653
Coficiente de agrupamiento promedio	0.3154
Coficiente de asortatividad	-0.2152

Tabla 3.5 Análisis de grafos realizado con el software Linux a un bajo nivel

La densidad de vértices es ligeramente superior a la obtenida a bajo nivel, con un valor de 0.1280 el cual, transformado a porcentaje, es del 12%. Esto puede deberse en mayor medida a que un gran número de estructuras con baja importancia en la red de reacción han sido eliminadas.

El valor de transitividad es nuevamente el triple de la obtenida en la red de referencia mientras que el coeficiente de agrupamiento es más del doble, indicando ambos parámetros que nuestra red de reacción presenta nuevamente un *small world behaviour*.

Por último, tenemos el coeficiente de asortatividad que vale -0.2152, un valor todavía mayor que el obtenido en los cálculos a bajo nivel, lo que indica que el grado de disortatividad es todavía mayor del esperado inicialmente.

4.3.5 ANÁLISIS ENERGÉTICO

Para los cálculos HL se ha realizado, a mayores, un estudio de la variación de productos finales en función de la radiación de excitación empleada. En el servidor web y en los cálculos LL la radiación empleada era la de un láser de 266nm (109 kcal/mol) y para este apartado se han realizado 201 cálculos de Monte Carlo distintos, variando la energía entre 100kcal/mol y 300 kcal/mol, aumentando 1kcal/mol entre cada cálculo y obteniendo unos resultados muy interesantes, adjuntos en la figura 4.13.

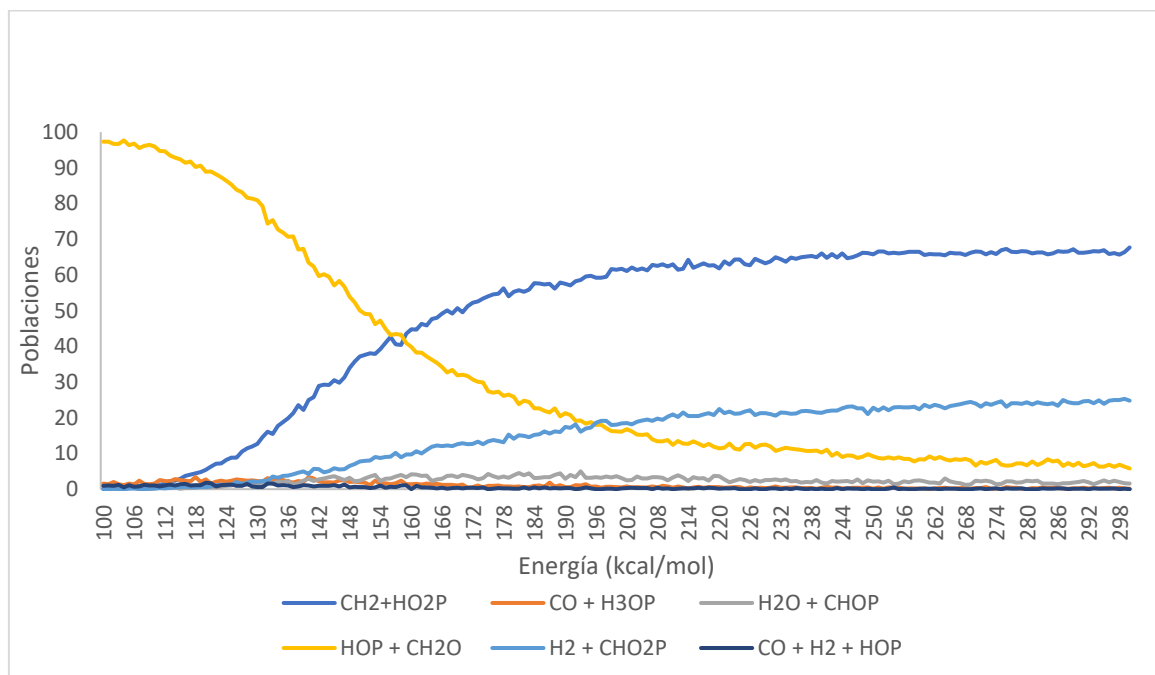


Figura 4.13 Variación de las poblaciones en función de la energía de excitación

Se observa un cambio muy importante a partir de 120 kcal/mol aproximadamente, en donde el HOP + CH₂O disminuye lentamente como producto mayoritario en favor del CH₂ + HO₂P como nuevo producto mayoritario y con el H₂ + CHO₂P como producto secundario de mayor importancia. Entorno a las 200 kcal/mol las poblaciones finales se estabilizan.

Este hecho es de especial importancia puesto que si se emplean láseres de energía cercana a 150 kcal/mol (190 nm) vemos cómo el producto mayoritario de la fotodescomposición no aparece ni siquiera mencionado en la bibliografía.

5. DISCUSIÓN

	servidor	Low level (LL)	High level (HL)
Mínimos	134	168	78
Estados de Transición	392	757	255

Tabla 5.1 Número de mínimos y TS en función del método empleado

En primer lugar, debatiremos las diferencias obtenidas respecto al número total de mínimos y de estados de transición. En la Tabla 5.1 se resumen dichos resultados según el método empleado en cada caso. Los cálculos LL obtenidos con el software Linux presentan casi el doble de TS y un 30% más de mínimos respecto a los realizados con el servidor web. Esto se debe a que el número de ciclos requeridos para la convergencia es mayor, lo que implica un mayor número de estructuras finales.

También se observa cómo la versión LL contiene un número considerablemente superior de TS y de mínimos respecto a la HL puesto que esta última es una reoptimización de la primera, eliminando todas aquellas estructuras duplicadas o que carezcan de importancia en la red de reacción.

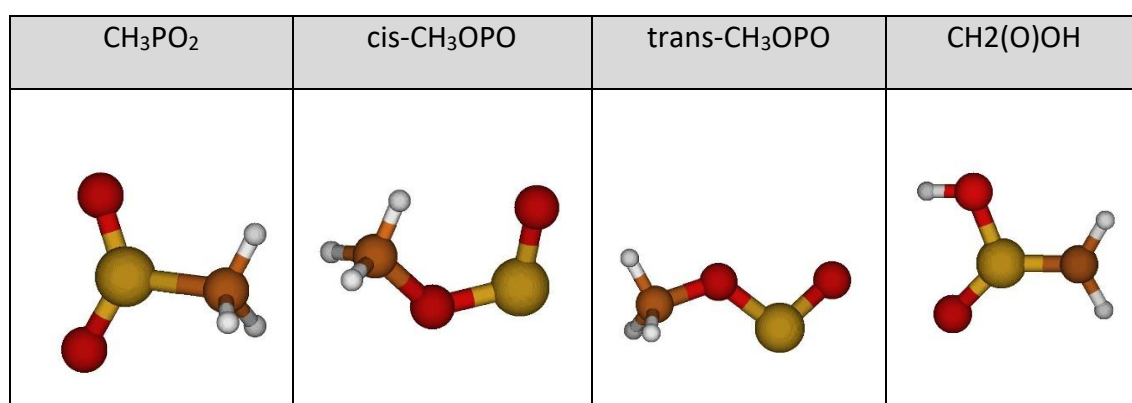


Figura 5.1 Mínimos existentes en el artículo de Zhao et al.

Ahora analizaremos los mínimos obtenidos. Observamos que en los 3 métodos aparecen las 4 estructuras no radicalarias mencionadas en el artículo de *Zhao et al*, adjuntas en la figura 5.1, esto es un indicativo de que el AutoMeKin funciona de manera bastante eficiente incluso con el nivel de cálculos del servidor web en lo que a detectar mínimos se refiere, mejorando el cálculo de energías de dichos niveles y reoptimizando los TS que los conectan a medida que aumentamos la potencia de cálculo del método.

Producto	Servidor Web (% moléc)	Low level (LL) (% moléc.)	High level (HL) (% moléc)
HOP + CH ₂ O	0	12.6	96.4
CO + H ₃ OP	0	0.6	1.4
CH ₂ + HO ₂ P	0	0.9	1.1
CO + H ₂ + HOP	0	0	1
H ₂ + CHO ₂ P	94.3	84.6	0.1
H ₂ O + CHOP	5.7	1.3	0.0

Tabla 5.2 Poblaciones obtenidas con un láser de 266nm en función del método empleado

A continuación, vamos a comentar las poblaciones finales obtenidas con cada uno de los métodos. Tal y como se observa en la Tabla 5.2 en los cálculos del servidor web solo aparecen dos productos, siendo el producto mayoritario el H₂ + CHO₂P con un 94% de moléculas simuladas y apareciendo el H₂O + CHOP como producto minoritario con un 6% de moléculas totales transformadas. El hecho de que solo aparezcan dos productos es debido principalmente a las limitaciones que el servidor impone a los cálculos, pero en algunos casos sirve como una buena aproximación inicial al problema.

Es en los cálculos con el sistema operativo Linux donde empiezan a aparecer los análisis más completos. A un nivel LL el producto mayoritario sigue siendo el H₂ + CHO₂P, con el H₂O + CHOP como subproducto nuevamente y apareciendo hasta 3 subproductos diferentes nuevos, siendo el más reseñable el HOP + CH₂O, listado en el artículo de Zhao et al.

Es en los cálculos a alto nivel donde observamos un cambio drástico en la tendencia, cambiando el producto principal de la fotodescomposición. A dicho nivel de cálculo el producto mayoritario pasa a ser el HOP + CH₂O, desapareciendo casi por completo el H₂ + CHO₂P de la lista de productos al transformarse solo un 0.1% de las moléculas.

En el *paper* original este es el único producto no-radicalario listado y el hecho de que sea el producto mayoritario obtenido con los cálculos a HL es otro indicativo del buen funcionamiento del software. Se observa que a medida que aumenta el nivel de cálculo el producto obtenido se acerca más a los resultados bibliográficos.

ENERGÍAS DE TRANSICIÓN / (kcal/mol)	Servidor Web	Low level (LL)	High level (HL)	Valor bibliográfico
cis-CH ₃ OPO / trans-CH ₃ OPO	-----	26.1	17.2	18.2 (TS1)
trans-CH ₃ OP / CH ₃ PO ₂	77.9	78.1	64.7	65.6 (TS2)
cis-CH ₃ OPO / HPO + H ₂ CO	-----	59.5	62.8	60.9 (TS3)
CH ₃ PO ₂ / CH ₂ P(O)OH	51.8	51.9	61.9	63.5 (TS4)
cis-CH ₃ OPO / cis-CH ₃ OPO	62.4	62.7	62.6	60.9 (TS5)

Tabla 5.3 Separación energética entre los distintos mínimos en función de la técnica empleada.

En la Tabla 5.3 analizaremos las barreras energéticas obtenidas para los cinco TS listados con cada uno de los métodos empleados en este trabajo, comparándolas con los resultados obtenidos por Zhao et al. y discutiendo las diferencias obtenidas.

Empezaremos comentando los resultados obtenidos con el servidor web. Puesto que el HPO + H₂CO no está listado como producto obtenido no tendremos en cuenta dicha separación energética. Vemos que el valor para la barrera entre CH₃OPO y CH₃PO₂ es un 15% más alto que el bibliográfico y la barrera que separa al CH₃PO₂ con el CH₂P(O)OH presenta un valor un 21% inferior al bibliográfico. Sin embargo, la autoisomerización del cis-CH₃OPO difiere en menos de un 3% respecto al valor bibliográfico. La isomerización cis-trans no fuimos capaz de encontrarla a este nivel de cálculo. Todas estas diferencias no son excesivamente grandes y, teniendo en cuenta que estamos operando con unos cálculos muy baratos, podemos concluir que AutoMeKin, aún en su nivel más bajo de cálculo, presenta unos resultados aceptables.

En lo que respecta a los cálculos LL vemos que fuimos capaces de encontrar todos los TS listados por Zhao et al. Para el TS2 y el TS4 vemos que los valores obtenidos a LL y por el servidor web son casi idénticos. Esto se debe principalmente a que en ambos casos se empleó un método semiempírico para el cálculo energético. A este nivel de cálculo ya somos capaces de encontrar el TS4, que conecta al CH₂P(O)OH con el producto HOP + CH₂O y con menos de un 2% de diferencia respecto al valor bibliográfico.

En lo que a cálculos HL se refiere vemos que hemos sido capaces de encontrar los 5 TS y que las diferencias obtenidas para cada barrera respecto al valor bibliográfico son, en todos los casos, inferiores al 3%.

Puesto que estos resultados son los más robustos y los más importantes del trabajo podemos concluir que AutoMeKin ha corroborado todas las estructuras, TS y energías obtenidas por Zhao et al y, a mayores, ha sido capaz de encontrar nuevos mínimos de alta importancia (nodos centrales) y nuevos productos no listados por ellos.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Tras todo lo expuesto en los apartados anteriores procedemos a extraer las conclusiones más importantes del trabajo realizado y a corroborar si los objetivos iniciales del trabajo que nos hemos marcado se han cumplido:

- El software AutoMeKin ha sido capaz de encontrar los mínimos más importantes de la red de reacción a todos los niveles de cálculo, aunque con los cálculos de servidor web no se encontró el TS1 ni tampoco el TS3. Esto no es excesivamente problemático puesto que se trata de los más baratos y estos sí que aparecen en LL y HL.
- Las barreras energéticas obtenidas en los cálculos HL son compatibles con los valores bibliográficos.
- En el análisis de grafos de los cálculos HL y LL hemos visto cómo nuestra red de reacción presenta un *small-world behaviour*, siendo este dato de gran importancia.
- Hemos sido capaces de detectar hasta 5 subproductos de reacción nuevos, los cuales no estaban listados en la bibliografía.
- Hemos visto cómo varían las poblaciones en función de la radiación de excitación empleada, observando un cambio drástico de poblaciones a partir de las 120kcal/mol, aproximadamente.

Con todo lo comentado anteriormente podemos concluir que se han cumplido con creces los objetivos iniciales del trabajo, pudiendo afirmar que AutoMeKin es un software robusto a la hora realizar un estudio completo de una red de reacción de forma automatizada.

CONCLUSIONS:

After all that has been explained in the previous sections, we proceed to draw the most important conclusions of the work carried out and to corroborate whether the initial objectives of the work we have set ourselves have been met:

- The AutoMeKin software has been able to find the most important minima of the reaction network at all calculation levels, although with the web server calculations neither TS1 nor TS3 were found. This is not overly problematic since these are the cheapest and they appear in LL and HL.
- The energy barriers obtained in the HL calculations are compatible with the bibliographic values.
- In the graph analysis of the HL and LL calculations we have seen how our reaction network presents a small-world behaviour, which is of great importance.
- We have been able to detect up to 5 new reaction by-products, which were not listed in the literature.
- We have seen how the populations vary depending on the excitation radiation used, observing a drastic change of populations from 120kcal/mol, approximately.

With all the above we can conclude that the initial objectives of the work have been more than fulfilled, being able to affirm that AutoMeKin is a robust software when performing a complete study of a reaction network in an automated way.

CONCLUSIÓN:

Tras todo o exposto nos apartados anteriores procedemos a extraer as conclusións máis importantes do traballo realizado e a corroborar se os obxectivos iniciais do traballo que nos marcamos cumpríronse:

- O software AutoMeKin foi capaz de atopar os mínimos máis importantes da rede de reacción a todos os niveis de cálculo, aínda que cos cálculos de servidor web non se atopou o TS1 nin TS3. Isto non é excesivamente problemático debido a que se trata dos máis baratos e estes si que aparecen nos cálculos LL e HL.
- As barreiras enerxéticas obtidas nos cálculos HL son compatibles cos valores bibliográficos.
- Na análise de grafos dos cálculos HL e LL vimos como nosa rede de reacción presenta un small-world behaviour, sendo este dato de gran importancia.
- Fomos capaces de detectar ata 5 subproductos de reacción novos, os cales non estaban listaxes na bibliografía.

- Vimos como varían as poboacións en función da radiación de excitación empregada, observando un cambio drástico de poboacións a partir das 120 kcal/mol, aproximadamente.

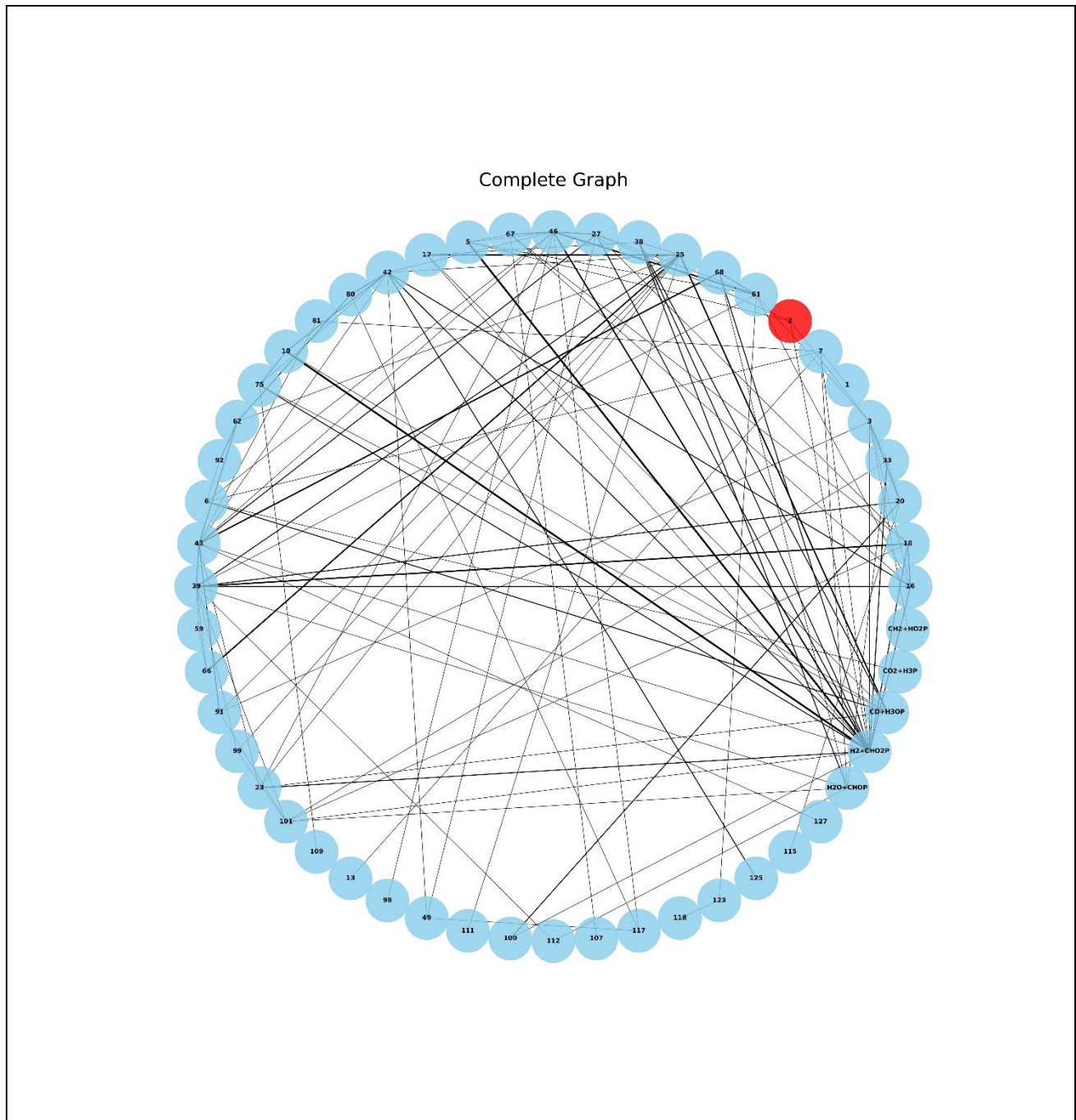
Con todo o exposto anteriormente podemos concluír que se cumpriron con fartura os obxectivos iniciais do traballo, podendo afirmar que AutoMeKin é un software robusto á hora realizar un estudo completo dunha rede de reacción de forma automatizada.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Arnaut, L., Formosinho, S. J., & Burrows, H. (2007). *Chemical Kinetics* (pp.209-222). Elsevier Gezondheidszorg.
2. Martínez-Núñez, E. (2014). An automated method to find transition states using chemical dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, 36(4), 222–234S.
3. Arrhenius, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 4, 226 (1889).
4. van't Hoff, M. J. H. (1884). Etudes de dynamique chimique. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 3(10), 333–336.
5. Evans, M. G., & Polanyi, M. (1935). Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*, 31, 875.
6. Eyring, H. (1935). The Activated Complex in Chemical Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 3(2), 107–115.
7. Rice, O. K., & Ramsperger, H. C. (1927). THEORIES OF UNIMOLECULAR GAS REACTIONS AT LOW PRESSURES. *Journal of the American Chemical Society*, 49(7), 1617–1629.
8. Marcus, R. A., & Rice, O. K. (1951). The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms. *The Journal of Physical Chemistry*, 55(6), 894–908.
9. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). ISBN 0-9678550-9-8.
10. Levine, I. N. (1991a). *Quantum Chemistry* (pp. 455–544). Prentice Hall
11. Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1), 89–110.
12. Dykstra, C., Frenking, G., Kim, K., & Scuseria, G. (2005). *Theory and Applications of Computational Chemistry* (pp. 133-139). Elsevier Gezondheidszorg.
13. Hoffmann, R. (1963). An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39(6), 1397–1412.
14. Dykstra, C., Frenking, G., Kim, K., & Scuseria, G. (2005). *Theory and Applications of Computational Chemistry* (pp. 559-580). Elsevier Gezondheidszorg.

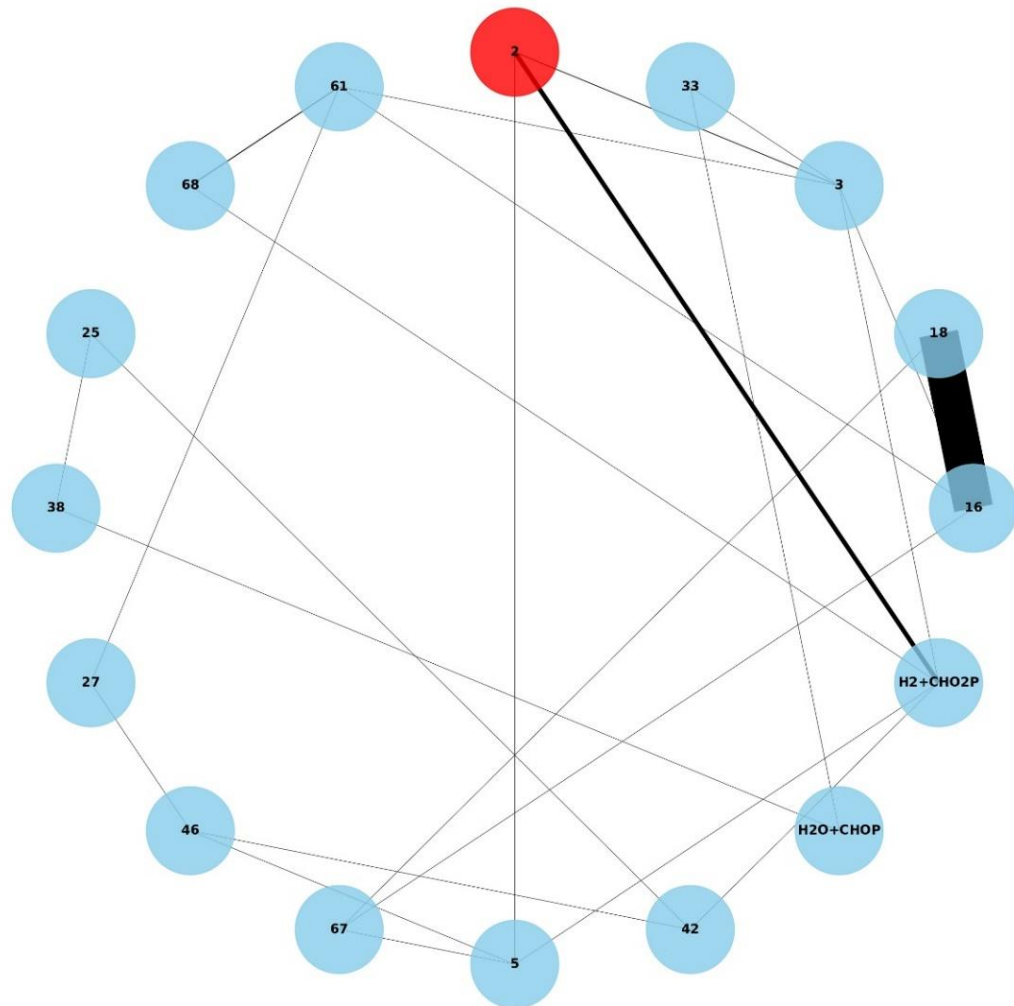
15. Stewart, J. J. P. (2012). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *Journal of Molecular Modeling*, 19(1), 1–32.
16. Martínez-Núñez, E. (2015). An automated transition state search using classical trajectories initialized at multiple minima. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(22), 14912–14921. Rodríguez, R. Rodríguez-Fernandez, S.A. Vazquez, G.L. Barnes, J.J.P. Stewart, E Martínez-Nuñez, J. *Comput. Chem.* 2018, 39, 1922
17. Rodríguez, A., Rodríguez-Fernández, R., A. Vázquez, S., L. Barnes, G., J. P. Stewart, J., & Martínez-Núñez, E. (2018). tsscds2018: A code for automated discovery of chemical reaction mechanisms and solving the kinetics. *Journal of Computational Chemistry*, 39(23), 1922–1930.
18. J. J. P. Stewart, MOPAC2016, Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net), 2016 (fecha de acceso 15.06.21)
19. Bortz, A., Kalos, M., & Lebowitz, J. (1975). A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems. *Journal of Computational Physics*, 17(1), 10–18.
20. Jara-Toro, R. A., Pino, G. A., Glowacki, D. R., Shannon, R. J., & Martínez-Núñez, E. (2019). Enhancing Automated Reaction Discovery with Boxed Molecular Dynamics in Energy Space. *ChemSystemsChem*, 2(1).
21. Zhao, X., Chu, X., Rauhut, G., Chen, C., Song, C., Lu, B., & Zeng, X. (2019). Phosphorus Analogues of Methyl Nitrite and Nitromethane: CH₃OPO and CH₃PO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(35), 12164–12169.
22. Chu, X., Yang, Y., Lu, B., Wu, Z., Qian, W., Song, C., Xu, X., Abe, M., & Zeng, X. (2018). Methoxyphosphinidene and Isomeric Methylphosphinidene Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 140(42), 13604–13608.
23. Wilhelm, M. J., Martínez-Núñez, E., González-Vázquez, J., Vázquez, S. A., Smith, J. M., & Dai, H. L. (2017). Is Photolytic Production a Viable Source of HCN and HNC in Astrophysical Environments? A Laboratory-based Feasibility Study of Methyl Cyanoformate. *The Astrophysical Journal*, 849(1), 15.
24. Hoffmann, R. (1963). An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*, 39(6), 1397–1412.

8. ANEXOS



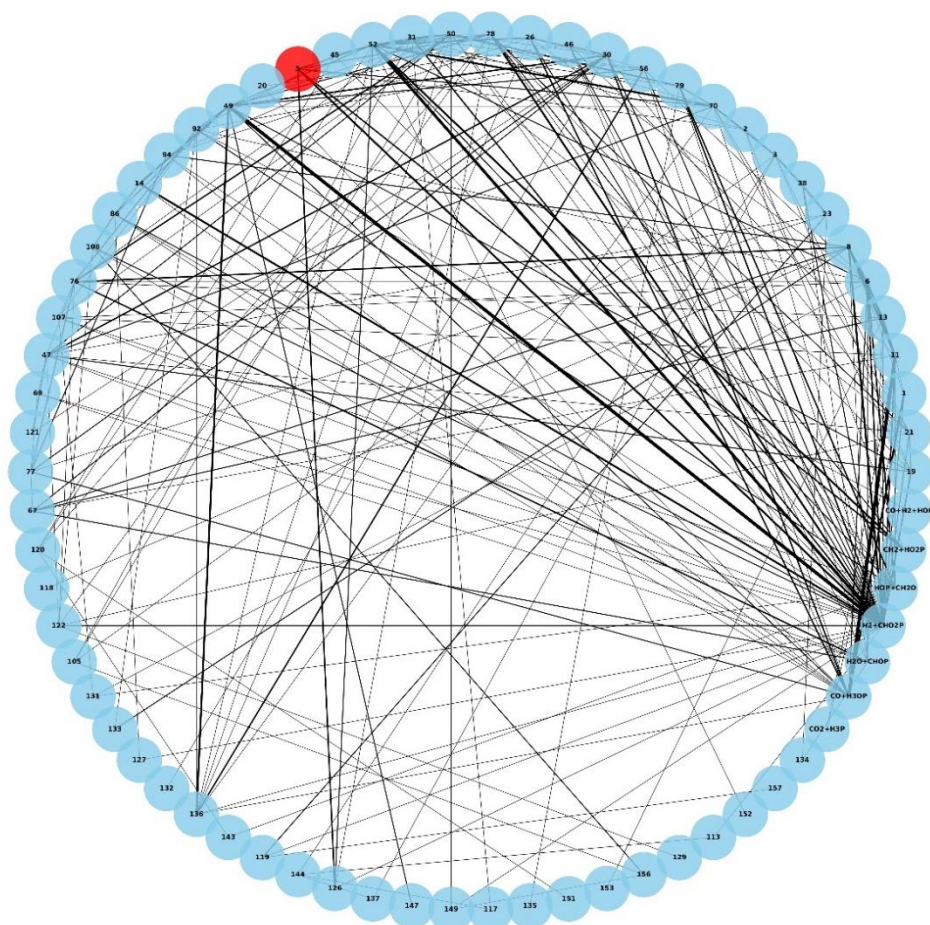
Anexo I. Grafo total para los cálculos del servidor web

Kinetics Graph



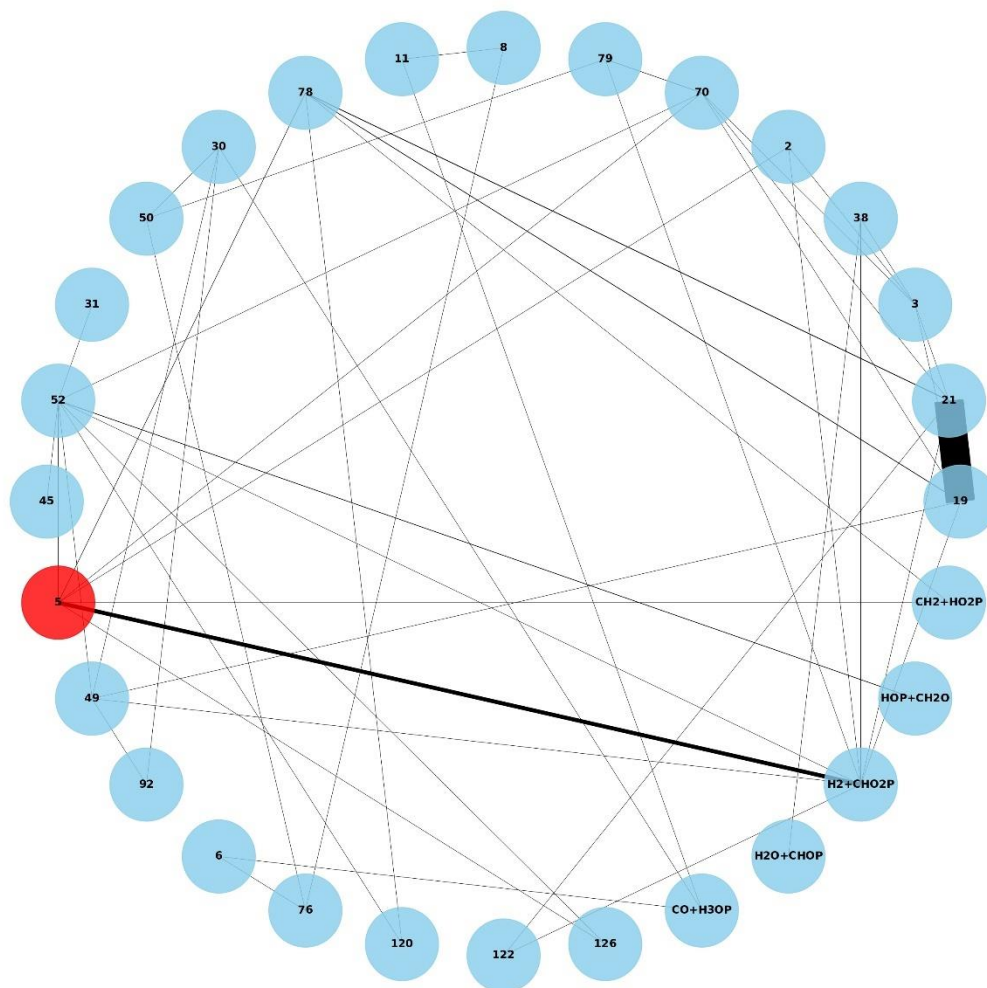
Anexo II. Grafo cinético para los cálculos del servidor web

Complete Graph

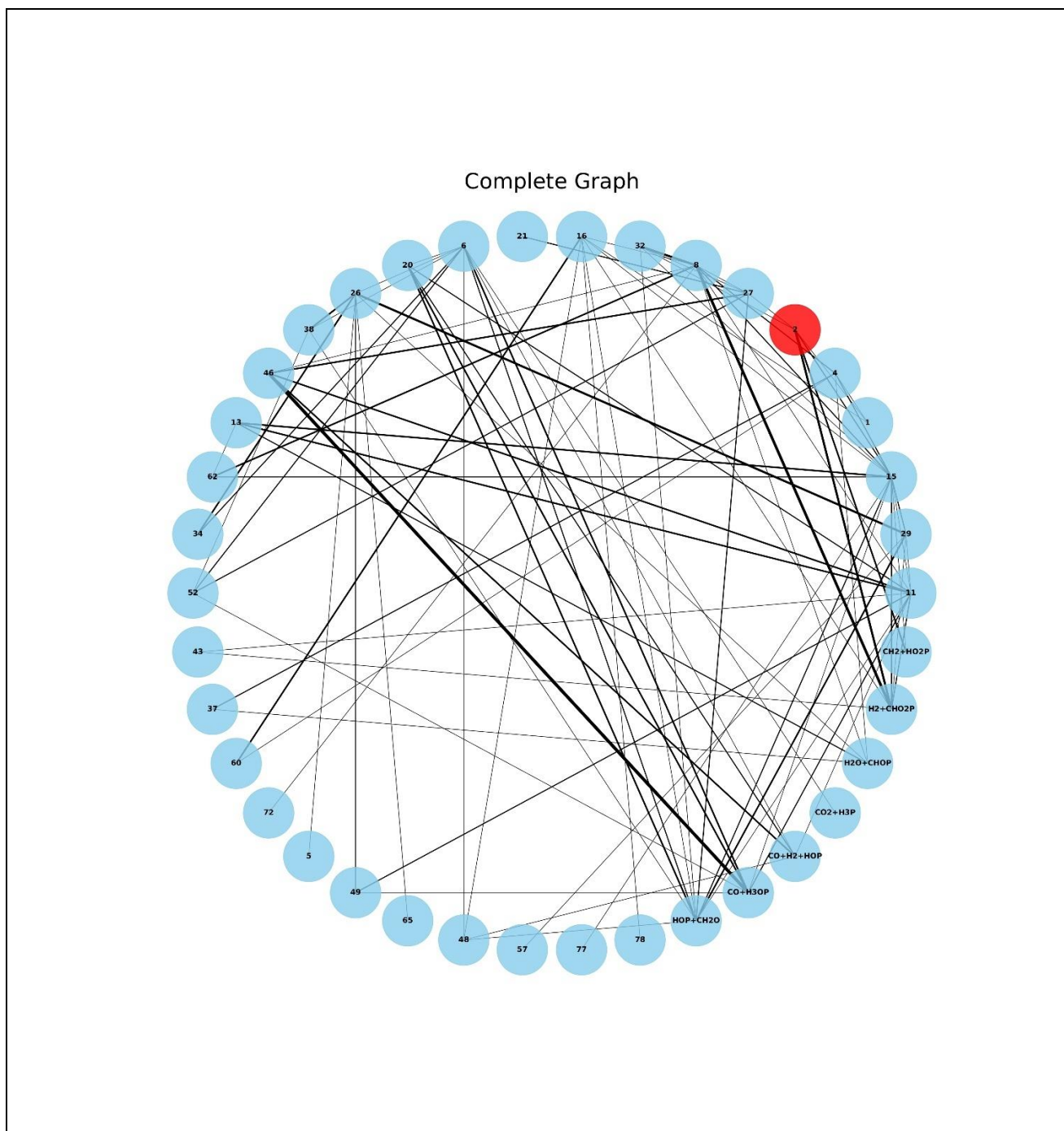


Anexo III. Grafo total para los cálculos LL del software Linux

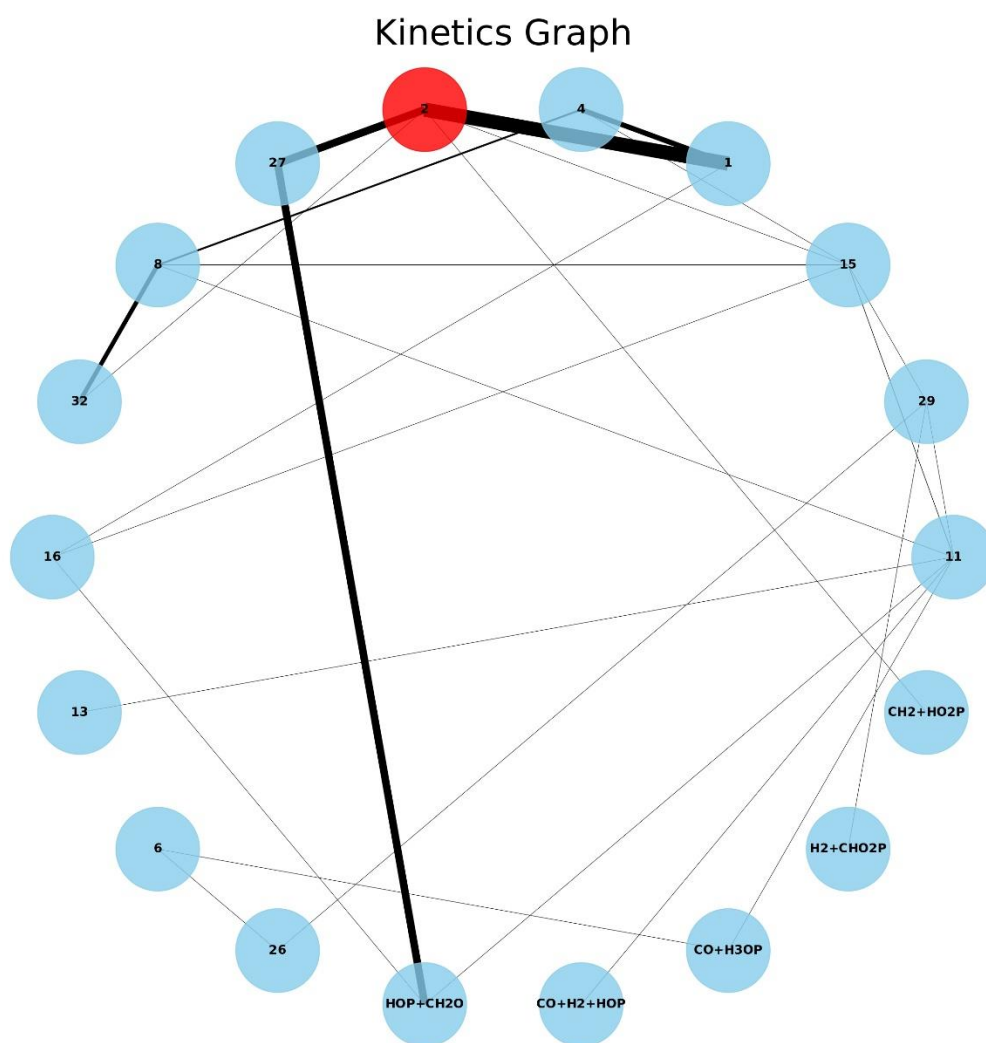
Kinetics Graph



Anexo IV. Grafo cinético para los cálculos LL del software Linux



Anexo V. Grafo total para los cálculos HL del software Linux



Anexo VI. Grafo cinético para los cálculos HL del software Linux